N° D'ORDRE D. I. 41

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Pierre GAYTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié Ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

METALLURGIE ET SUPRACONDUCTIVITÉ DU SYSTEME NIOBIUM-ETAIN

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Janvier 1968 devant la Commission d'examen

M. R. RAMBAUD — *Président*

M. R. COMBE
M. R. KOHLMULLER — *Membres du Jury*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

N° D'ORDRE D. I. 41

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Pierre GAYTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licencié Ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

METALLURGIE ET SUPRACONDUCTIVITÉ DU SYSTEME NIOBIUM-ETAIN

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Janvier 1968 devant la Commission d'examen

M. R. RAMBAUD *Président*

M. R. COMBE
M. R. KOHLMULLER } *Membres du Jury*

N° D'ORDRE D. L. 41

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Pierre GAYTE
Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.C.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

METALLURGIE ET SUPRACONDUCTIVITE DU SYSTEME NIOBIUM-ETAIN

DEUXIÈME THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Janvier 1960 devant la Commission d'examen

M. R. RAMBAUD — Président
M. R. COMBE
M. R. KOHLMULLER — Membres du Jury

PERSONNEL DE LA FACULTE DES SCIENCES

Année 1967-1968

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. TRUFFAULT Robert	Chimie Organique	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale	T
M. PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mle BERTHET Ginette	Physique	TP
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	TP
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	TP
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	TP
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	TP
M. SAUREL Jean	Physique	TP
M. VIALLARD André	Chimie	TP
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T

./...

.../.

M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M.	COMBE Jean	Physique Générale	T
M.	HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques Appliquées	T
M.	L'HERITIER	Génétique	T

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	BATHIER Marcel	Physique
Mle	DUCHER Suzanne	Chimie
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques
M.	ROCHE Jean-Etienne	Physique
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques
M.	THOMAS Jean	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.	BERNARD Maurice	Physique
M.	JOYON Louis	Zoologie
M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	SOULAGE René	Géophysique Générale
M.	DUFAURE Jean-Paul	Biologie Animale
M.	COURDUROUX Jean-Claude	Zoologie
M.	ARIBAUD François	Mathématiques.

./...

.../.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme BESSERE Anne-Marie	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. LE THANH Plong	Mathématiques
M. JEAN Claude	Physiologie Animale

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique Théorique de la Faculté des Sciences, sous la direction de Monsieur le Professeur COMBE. Je lui exprime ma profonde et respectueuse gratitude pour son enseignement et ses conseils.

Monsieur le Professeur RAMBAUD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, a bien voulu accepter la présidence du jury : je le prie de trouver ici l'expression de mes sentiments reconnaissants.

Monsieur le Professeur KOHLMULLER me fait l'honneur d'être membre du jury ; je lui adresse mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier aussi tout particulièrement la Direction du Centre de Limeil du Commissariat à l'Energie Atomique pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée, et les ingénieurs du Service de Physique Générale, Messieurs BERNARD et SOLÉ, qui ont suivi mes recherches avec beaucoup d'intérêt.

Je remercie également Monsieur le Doyen SAUREL qui a bien voulu me permettre d'utiliser certains appareils de son laboratoire.

Monsieur RENOIR, Directeur du Laboratoire de Recherches de l'usine C.E.G.E.D.U.R. d'Issoire, et Monsieur SYRE, chef du Département de Métallurgie du Centre de Recherches PECHINEY à Voreppe, m'ont donné de très utiles conseils : je leur exprime ma reconnaissance.

C'est aussi pour moi un devoir particulièrement agréable de témoigner ma gratitude : à mes camarades de laboratoire qui m'ont aidé et conseillé au cours de ce travail, et notamment Messieurs FABRE et PUVINEL qui ont bien voulu se charger des mesures de supraconductivité ; aux techniciens qui ont réalisé les montages délicats ; et enfin, à Mademoiselle ASTIER et à Madame CHABANNE, qui se sont acquittées avec beaucoup de compétence et de soin de la tâche délicate que représente la dactylographie de ce mémoire.

- TABLES DES MATIERES -

-:-:-:-:-

PREMIERE PARTIE

G E N E R A L I T E S

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Historique 1

CHAPITRE II : Propriétés magnétiques des supraconducteurs de deuxième espèce 4

CHAPITRE III : Applications des théories actuelles à la recherche pratique de composés supraconducteurs 19

CHAPITRE IV : Généralités sur les composés intermétalliques binaires du type A - 15 et du type C - 15 32

DEUXIEME PARTIE

M E T H O D E S E X P E R I M E N T A L E S

CHAPITRE V : Généralités sur les procédés d'obtention de fils supraconducteurs constitués par Nb_3Sn 48

CHAPITRE VI : Elaboration des couches (Nb-Sn) obtenus par diffusion de l'étain déposé en phase vapeur sur un fil support de niobium 51

./...

.../.

CHAPITRE VII : Préparation des couches de diffusion (Nb-Sn) obtenues par chauffage à partir d'un tube de niobium garni d'étain 55

CHAPITRE VIII : Préparation de fils de($Nb_3 Sn_{1-x} Me_x$) à partir d'un tube de niobium 60

CHAPITRE IX : Préparation des échantillons massifs 62

CHAPITRE X : Etude des échantillons aux rayons X 66

CHAPITRE XI : Etude des échantillons au microscope métallographique Oxydation anodique des composés Nb-Sn 69

CHAPITRE XII : Dosage des alliages niobium-étain 74

CHAPITRE XIII : Mesure de l'intensité critique et du champ critique des échantillons filiformes 78

CHAPITRE XIX : Mesure des températures critiques des échantillons massifs et filiformes 80

TROISIEME PARTIE

R E S U L T A T S

I - ECHANTILLONS FILIFORMES

CHAPITRE XV : Résultats des études métallurgiques et supraconductrices effectuées sur les couches de diffusions (Nb-Sn) obtenues en phase vapeur 82

CHAPITRE XVI : Résultats concernant les couches de diffusion (Nb-Sn) élaborées à partir d'un tube de niobium rempli d'étain 101

CHAPITRE XVII : Résultats des études métallurgiques et supraconductrices effectuées sur des fils de $Nb_3 Sn$ et ($Nb_3 Sn_{1-x} Me_x$) préparés selon la méthode de KUNZLER. 128

./...

.../.

II - ECHANTILLONS MASSIFS

CHAPITRE XVIII : Résultats des études métallurgiques et supraconductrices effectuées sur les échantillons massifs 133

CHAPITRE XIX : Etude particulière des alliages niobium-étain ... 147

CONCLUSION : 154

BIBLIOGRAPHIE : 155

I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-:-

Depuis la découverte, par KUNZLER, des possibilités impressionnantes qu'offre le composé $Nb_3 Sn$ au physicien qui se préoccupe d'obtenir des champs magnétiques intenses, un grand nombre de recherches lui ont été consacrées. Cependant, les résultats obtenus par les différents auteurs sont bien souvent contradictoires.

Le but de notre travail était l'étude des propriétés métallurgiques et supraconductrices de $Nb_3 Sn$.

Nous avons précisé le nombre des composés du système niobium - étain et les limites de leurs domaines d'existence. Nous avons étudié la cinétique de la formation de $Nb_3 Sn$ dans différentes conditions. Nous avons déterminé l'influence de la concentration en étain sur la température de transition de ce composé. Nous avons examiné l'influence, sur ses propriétés supraconductrices, d'une distorsion de réseau obtenue en substituant partiellement à l'étain un métal de rayon atomique différent.

Nous avons aussi préparé de nouveaux composés du type A - 15 et du type C - 15 pour en mesurer les propriétés supraconductrices.

La première partie de ce mémoire est consacrée à des généralités sur les supraconducteurs de deuxième espèce ; nous indiquerons également comment les théories actuelles peuvent orienter la recherche de nouveaux composés supraconducteurs. Dans la deuxième partie, nous décrirons les méthodes expérimentales que nous avons employées, et enfin, dans la troisième, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus.

- PREMIERE PARTIE -

-:-:-:-:-:-:-:-

GENERALITES

- C H A P I T R E I -

-:-:-

HISTORIQUE

Bien que le phénomène de la Supraconductivité ait été découvert il y a plus d'un demi-siècle par H. KAMMERLINGH ONNES, c'est au cours des quinze dernières années que des progrès remarquables ont été réalisés, tant au point de vue de la compréhension microscopique du phénomène que des applications pratiques. La découverte de l'effet MEISSNER et OCHENSFELD en 1933, et le développement d'une théorie macroscopique par FRITZ et HEINZ LONDON en 1935, furent à l'origine de l'interprétation du phénomène. Puis c'est en 1957 que BARDEEN, COOPER et SCHRIEFFER élaborèrent, à partir des travaux antérieurs de LONDON, FROHLICH, BARDEEN, PIPPARD et autres, une description théorique de la Supraconductivité faisant intervenir les interactions microscopiques qui donnent naissance à l'état supraconducteur.

.../.

Les applications n'apparurent que beaucoup plus tard, ce qui est surprenant. Peut-être cela est-il dû,en partie aux difficultés des techniques cryogéniques, mais aussi à l'absence d'interprétation théorique de quelques-unes des propriétés essentielles des supraconducteurs.

Au cours des quinze dernières années, la situation a favorablement évolué. Le développement d'une méthode systématique pour prévoir l'existence de la supraconductivité, inaugurée plusieurs années auparavant par MATTHIAS et HULM, entraîne la découverte de plusieurs centaines de nouveaux supraconducteurs. L'invention du cryotron en 1956 par BUCK permit l'application de la supraconductivité à l'électronique. La découverte de l'effet tunnel par GIAEVER, en 1960, ouvrit de nouvelles perpespectives dans ce domaine et fournit également un nouveau moyen d'étude du mécanisme de la supraconductivité. Enfin, la découverte par KUNZLER et ses collègues de la possibilité, pour certains matériaux, de demeurer supraconducteurs dans des champs magnétiques intenses, tout en transportant des courants très élevés, fut à la base du développement spectaculaire des bobinages supraconducteurs. Ceux-ci permettent la production de champs magnétiques continus très importants, sans pertes d'énergie.

- C H A P I T R E I I -

-:-:-

PROPRIETES MAGNETIQUES des SUPRACONDUCTEURS de DEUXIEME ESPECE

I - INTRODUCTION

Les matériaux supraconducteurs peuvent être classés en deux catégories dont chacune est caractérisée par un comportement particulier lorsque le métal ou l'alliage est soumis à une excitation magnétique H.

1°/ - Supraconducteurs de première espèce

Certains matériaux présentent un diamagnétisme parfait jusqu'à une excitation H_c. Aucune ligne de force du champ ne pénètre à l'intérieur du matériau : c'est l'effet MEISSNER. Le raccordement de la région à champ nul à l'intérieur du matériau à la région de champ H à la surface, se fait dans une zone d'épaisseur λ (de l'ordre de 500 Å) dans laquelle le champ magnétique décroît exponentiellement.

L'étain, l'indium, le plomb et l'aluminium appartiennent à cette catégorie.

.../.

2°/ - Supraconducteurs de deuxième espèce

D'autres matériaux ont un comportement plus complexe. Soumis à une excitation magnétique H croissante, ils présentent un effet MEISSNER parfait pour les excitations faibles, inférieures à un premier seuil critique H_{c1}. Au-delà de cette première valeur H_{c1}, les lignes de force pénètrent partiellement à l'intérieur du matériau et l'aimantation diamagnétique décroît progressivement en valeur absolue, lorsque le champ augmente. Pour une seconde valeur critique H_{c2} de l'excitation magnétique, l'aimantation s'annule : le matériau est devenu "normal dans son ensemble".

La valeur de l'excitation H_{c2} , qui peut être très élevée, rend possible la réalisation de bobinages pour champs intenses (10^5 Gs) constitués par des supraconducteurs de ce type. Nous allons analyser leurs propriétés d'une manière plus précise.

II - DESCRIPTION MACROSCOPIQUE - COURBES d'AIMANTATION d'un CYLINDRE LONG

Choisissons un échantillon de forme cylindrique afin d'assurer l'uniformité spatiale des champs internes. C'est ici une condition très importante pour la clarté de la comparaison avec les supraconducteurs de première espèce. En effet, dans un champ non uniforme, ceux-ci présentent un état intermédiaire compliqué, qui rendrait la comparaison difficile.

Plaçons cet échantillon cylindrique constitué par un matériau de deuxième espèce dans un champ longitudinal H.

a) Pour $H < H_{c1}$, les lignes de force sont totalement expulsées. L'échantillon présente donc un effet MEISSNER parfait .

Si, à partir de données thermiques, on calcule le champ H_c défini par la différence des énergies libres, par unité de volume, entre l'état normal et l'état supraconducteur en champ nul :

$$F_n - F_s = \mu_o \frac{H_c^2}{2} = \frac{(\mu_o H_c)^2}{2 \mu_o}$$

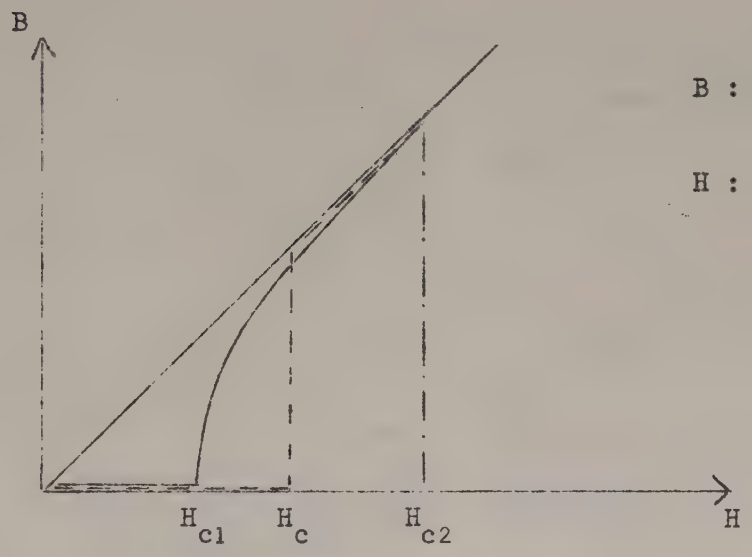
on trouve que H_{c1} est nettement plus petit que H_c.

Par exemple, pour le composé intermétallique V_3 Ga, à la température T = 0, on a :

$B_c = \mu_o H_c \simeq 6\,000$ Gs $B_{c1} = \mu_o H_{c1} = 200$ Gs

.../.

b) Pour $H_{c1} < H < H_{c2}$, il y a des lignes de force qui pénètrent dans le cylindre, mais même lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, cette pénétration n'est pas complète : le flux Φ , porté par le cylindre, reste inférieur à sa valeur dans l'état normal. Cela implique l'existence de courants permanents dans l'échantillon qui demeure encore à l'état supraconducteur. B_{c2} est supérieur à B_c et peut être très grand ($\sim 3 \cdot 10^5$ gauss).



B : champ magnétique dans le cylindre

H : excitation appliquée

- Figure II-1 -

Ces propriétés peuvent être décrites à l'aide d'un diagramme d'équilibre B (H) (Fig. II - 1).

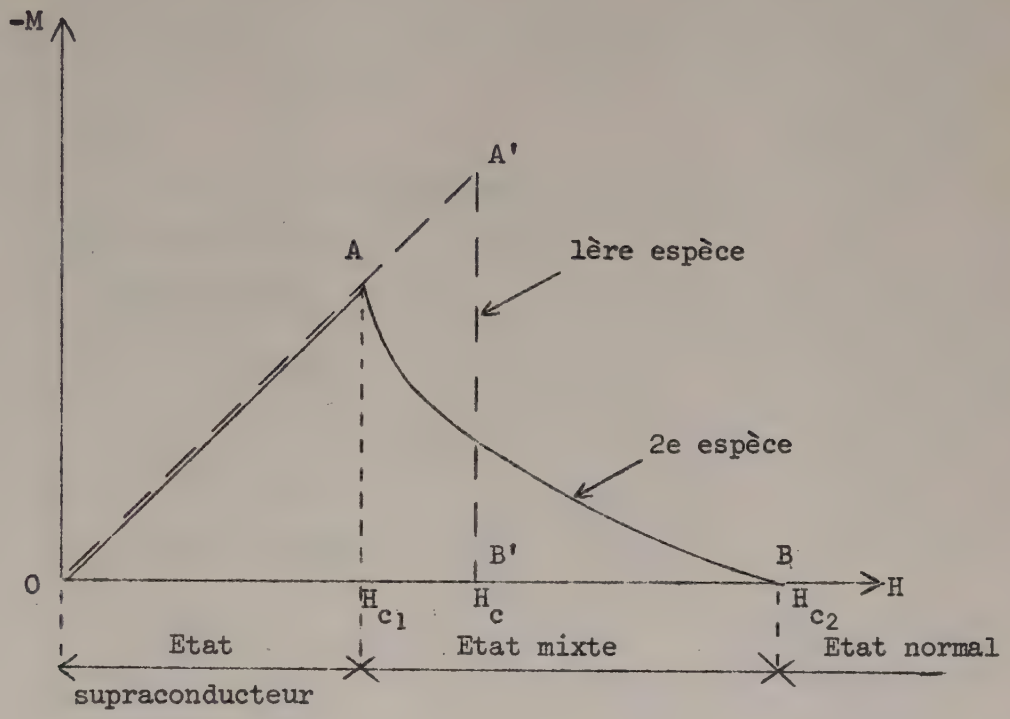
Sur la figure II - 2, nous avons représenté la densité d'aimantation M du matériau, définie par :

$$\vec{B} = \mu_o (\vec{H} + \vec{M})$$

.../.

./...

En pratique, l'observation de ces courbes est souvent compliquée par les difficultés que l'on éprouve à réaliser l'état d'équilibre : les défauts de structure s'opposent au déplacement des lignes de force.



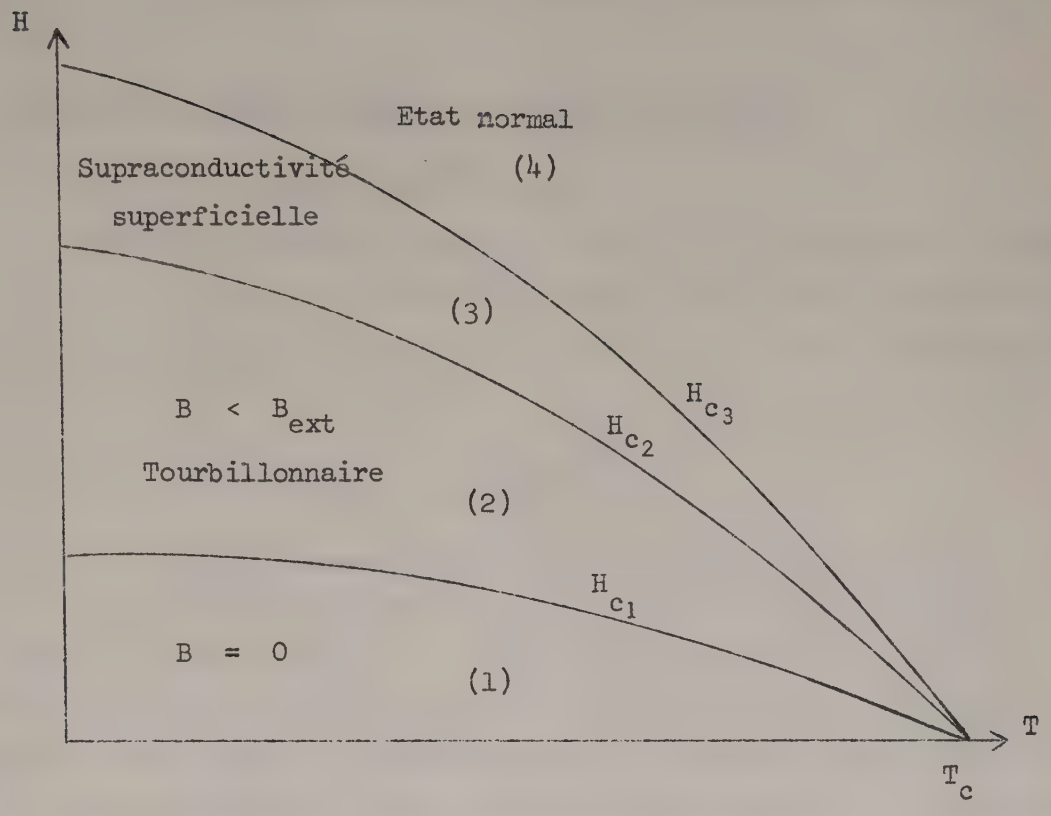
- Figure II-2 -

Si les deux matériaux ont le même champ thermodynamique B_c, les surfaces OAB et OA'B' sont égales.

c) Lorsque $H > H_{c2}$, un spécimen macroscopique ne montre plus d'expulsion de flux ($B = \mu_o H$). Toutefois, la supraconductivité n'est pas complètement détruite : dans un intervalle $H_{c2} < H < H_{c3}$ (où H_{c3} (39) est habituellement voisin de 1,69 H_{c2}), il subsiste, sur tout ou partie de la surface du spécimen, un tégument supraconducteur dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 000 Å.

.../.

La figure II - 3 représente la variation des excitations critiques H_{c1}, H_{c2} et H_{c3} en fonction de la température. On distingue quatre régions qui correspondent respectivement à :



- Figure II-3 -

Variation des excitations critiques H_{c_1}, H_{c_2}, H_{c_3}, en fonction de la température

(1) - l'état supraconducteur habituel avec effet Meissner parfait

(2) - la région de pénétration incomplète (appelée état tourbillonnaire ou encore phase de Schubnikov)

(3) - la région de supraconductivité superficielle

(4) - la région normale

../.

La ligne de séparation entre les régions (2) et (3) correspond à une transition du second ordre ; en effet :

1) les mesures d'aimantation montrent que la courbe B (H) est continue pour $H = H_c$.

2) les mesures thermiques montrent qu'il n'y a pas de chaleur latente pour la transformation, mais seulement une discontinuité de la chaleur spécifique.

II - DESCRIPTION MICROSCOPIQUE : l'ETAT TOURBILLONNAIRE

A - Introduction des paramètres λ et ξ

La théorie phénoménologique de LONDON (36) établit que le champ B et la densité de courant j s'annulent progressivement depuis la surface vers l'intérieur de l'échantillon, sur une épaisseur λ_L , appelée profondeur de pénétration de LONDON et définie par :

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_o n_s e^2}\right)^{1/2}$$

où n_s est le nombre d'électrons supraconducteurs par unité de volume.

PIPPARD (37) a montré que, pour décrire un supraconducteur, il était nécessaire d'introduire un second paramètre ayant les dimensions d'une longueur, ξ , qu'il appela "longueur de cohérence". ξ est la distance sur laquelle se fait sentir une perturbation de la fonction d'onde supraconductrice. Ce nouveau paramètre était nécessaire pour expliquer la variation du libre parcours moyen avec la profondeur de pénétration, et PIPPARD montra également que ξ pouvait expliquer l'énergie positive à l'interface état supraconducteur - état normal.

La longueur de cohérence pour un métal pur est également donnée par la théorie microscopique de B. C. S. (1) :

$$\xi_o = 0{,}18 \frac{\hbar v_F}{k T_c}$$

GINZBURG et LANDAU (38) ont donné un exposé général de la supraconductivité en introduisant un paramètre d'ordre supraconducteur ψ, qu'ils considèrent comme une fonction d'onde électronique. En établissant une expression

.../.

de l'énergie de surface, ils trouvent que le signe dépend de la valeur d'un paramètre κ, sans dimension, défini pour $T \simeq T_c$, par :

$$\kappa = \sqrt{2}\ \frac{e}{\hbar}\ \mu_o\ H_c\ \lambda^2$$

avec :

$$\lambda^2 = \frac{m}{\mu_o\ |\psi_o|^2}$$

où ψ_o est le paramètre d'ordre en champ nul.

L'énergie d'interface est positive lorsque $\kappa < 1/\sqrt{2}$ et négative lorsque $\kappa > 1/\sqrt{2}$.

Avec une excitation $H_{c2} = \kappa\ H_c\ \sqrt{2}$, l'état normal est instable. Lorsque $\kappa < 1/\sqrt{2}$, H_{c2} est inférieur à H_c : on est en présence d'un supraconducteur de première espèce.

Lorsque $\kappa > 1/\sqrt{2}$, H_{c2} est supérieur à H_c. H_{c2} est alors l'excitation critique supérieure, au-dessous de laquelle l'état normal est instable : on est en présence d'un supraconducteur de seconde espèce.

La distance ξ sur laquelle varie le paramètre d'ordre ψ de la théorie de GINZBURG - LANDAU peut s'écrire :

$$\xi = \frac{\lambda}{\kappa}$$

GORKOV (40) a donné la valeur de κ pour un supraconducteur pur du type II :

$$\kappa_o \simeq \frac{\lambda_L}{\xi_o}$$

Pour les matériaux impurs, GOODMAN (41) montra que l'on pouvait écrire avec une bonne approximation :

$$\kappa = \kappa_o + 7{,}5 \cdot 10^3\ \gamma^{1/2}\ \rho$$

où γ est le coefficient de chaleur spécifique électronique (exprimé en erg x cm^{-3} x $^oK^{-2}$) et ρ est la résistivité résiduelle (exprimée en Ω x cm).

Il existe une relation entre le libre parcours moyen l et ξ et λ, pour $l \ll \xi_o$: (40, 42).

$$\xi \sim (\xi_o\ l)^{1/2}$$

$$\lambda \sim \lambda_L\ (\xi_o/\xi)^{1/2}$$

.../.

B - Etat tourbillonnaire

ABRIKOSOV (43) a calculé, en utilisant la théorie de GINZBURG - LANDAU, la courbe d'aimantation pour un supraconducteur du type II (Fig. II).

Dans les supraconducteurs de ce type, lorsque l'excitation magnétique est comprise entre H_{c1} et H_{c2}, les lignes de force traversent le matériau dans des zones normales et autour des zones normales dans une épaisseur λ égale à la profondeur de pénétration. Le champ magnétique est maximal au centre de la zone normale qui constitue un "coeur dur", puis décroît pour devenir nul dans les régions supraconductrices (Fig. II - 4c). Cette variation locale de champ magnétique est obtenue grâce à la formation de courants circulaires tournant autour du coeur dur dans les zones supraconductrices, d'où le nom de "ligne de tourbillon" donné à cet ensemble de lignes de force (Fig. II - 4a). La mécanique quantique impose que le flux magnétique qui traverse une telle région soit un multiple entier du quantum de flux :

$$\frac{h}{2e} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ G x cm}^2$$

et l'on montre qu'il est plus favorable, pour minimiser l'énergie, d'avoir, par unité de surface, n régions à un quantum qu'une seule région à n quanta. Les lignes de tourbillon se repoussent l'une l'autre, le champ magnétique créé par l'une agissant sur les courants entourant l'autre, limitant ainsi leur pénétration : les forces sont répulsives et de portée λ.

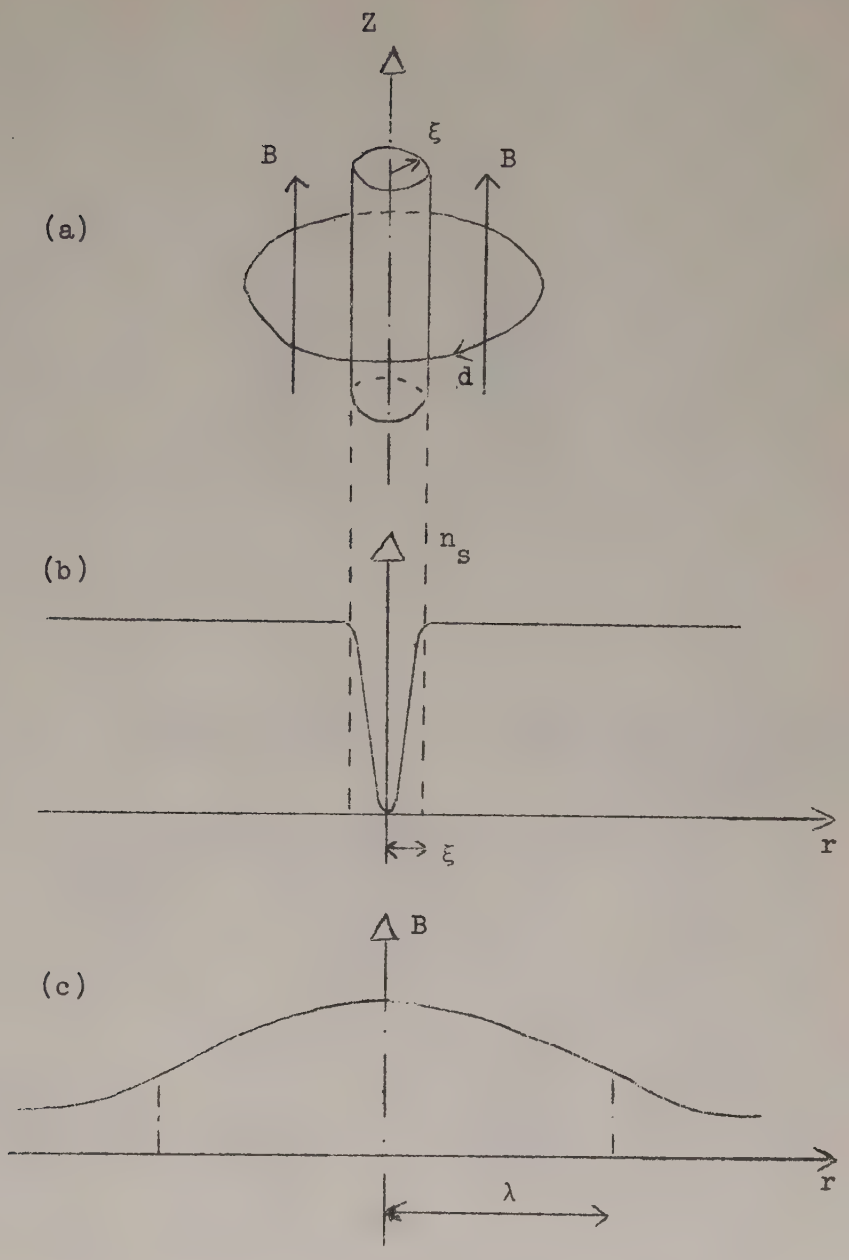
Dans un supraconducteur homogène, les lignes se disposent en un réseau triangulaire de maille d (Fig. II - 5). Lorsque l'excitation magnétique H croît, la distance d entre lignes diminue ; finalement, lorsque les coeurs normaux viennent en contact ($d \sim \xi$), la masse de l'échantillon redevient normale. Cela correspond à une induction :

$$B_{max} = n \Phi_o \sim \frac{\Phi_o}{\xi^2}$$

donc :

$$H_{c2} \sim \frac{\Phi_o}{\xi^2 \mu_o}$$

.../.



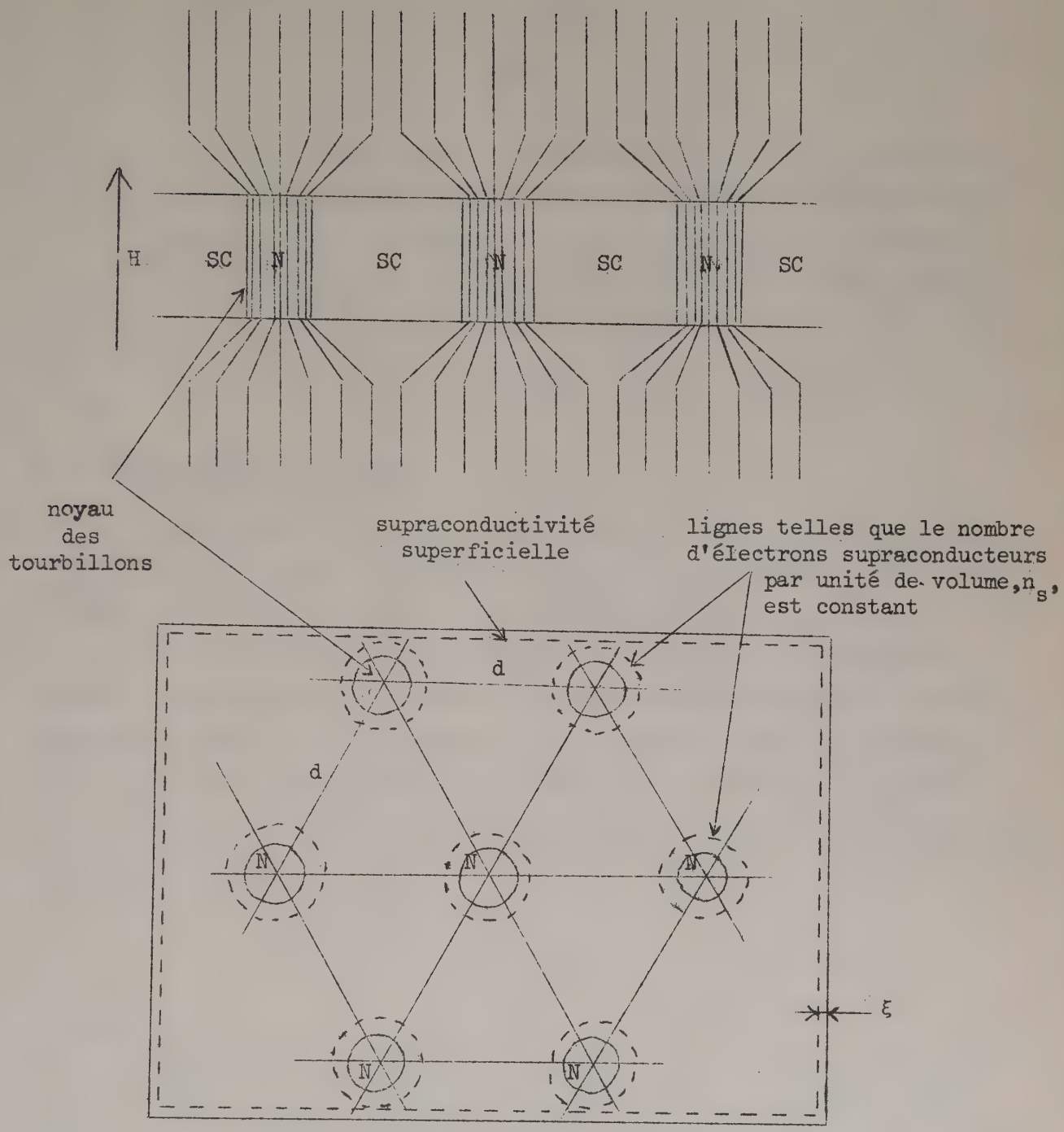
- Figure II-4 -

(a) - Schéma d'une ligne de tourbillon

(b) - Densité des superélectrons dans une ligne de tourbillon

(c) - Variation du champ magnétique local B au voisinage d'une ligne de tourbillon

.../.



- Figure II-5 -

Supraconducteurs dans l'état mixte

.../.

De GENNES (44) donne pour expression du champ H_{c_1} :

$$H_{c1} \sim \frac{\Phi_o}{\mu_o \lambda^2}$$

Toute cette description n'a de sens que si $H_{c_2} > H_{c_1}$, c'est-à-dire $\lambda > \xi$: c'est cette condition qui définit les matériaux de deuxième espèce.

Dans les métaux des séries B (Sn, In, Al, etc...) ξ est grand ($\xi \simeq 10^3$ Å pour Al), donc $\xi > \lambda$. Ce sont des matériaux de première espèce. Par contre, pour de nombreux métaux (Nb) et composés (V_3 Ga, Nb_3 Sn) ξ est petit et λ est grand. On réalise alors la condition $\lambda > \xi$ et le champ critique $B_{c2} = \mu_o H_{c2} \sim \frac{\Phi_o}{\xi^2}$, peut devenir très grand ($3 . 10^5$ gauss).

IV - SITUATION "HORS EQUILIBRE"

Nous venons d'étudier le comportement à l'équilibre des matériaux de deuxième espèce. Nous avons vu, en particulier, que lorsque ξ est petit, le champ critique $B_{c2} = \mu_o H_{c2} \sim \frac{\Phi_o}{\xi^2}$ est très élevé.

Cependant, il est important d'obtenir des fils supraconducteurs capables, non seulement de supporter des champs extérieurs élevés lorsqu'ils sont parcourus par de faibles courants, mais aussi de porter les courants élevés nécessaires pour produire ces champs. Or, en présence d'un champ extérieur uniforme, l'état d'équilibre des lignes est tel que leur densité soit partout la même. Le champ y est uniforme (B = constante). Le courant global $\vec{j}$, relié au champ par l'équation :

$$\vec{j} = \frac{1}{\mu_o} \vec{rot}\, \vec{B}$$

est donc nul.

Pour éviter que le courant soit nul, il faut empêcher l'uniformisation du champ, donc de la densité des lignes. Une structure très hétérogène, due à de nombreux défauts du réseau (cavités, dislocations, précipités), dans certains alliages supraconducteurs du type II, permet d'atteindre ce résultat. De tels supraconducteurs, dits "durs", sont utilisés pour la construction de bobinages à grand champ.

.../.

A - Au zéro absolu

On réalise alors des équilibres métastables où le champ B (dirigé par exemple selon Oz) varie (par exemple selon Ox). Chaque ligne est alors soumise à deux types de forces :

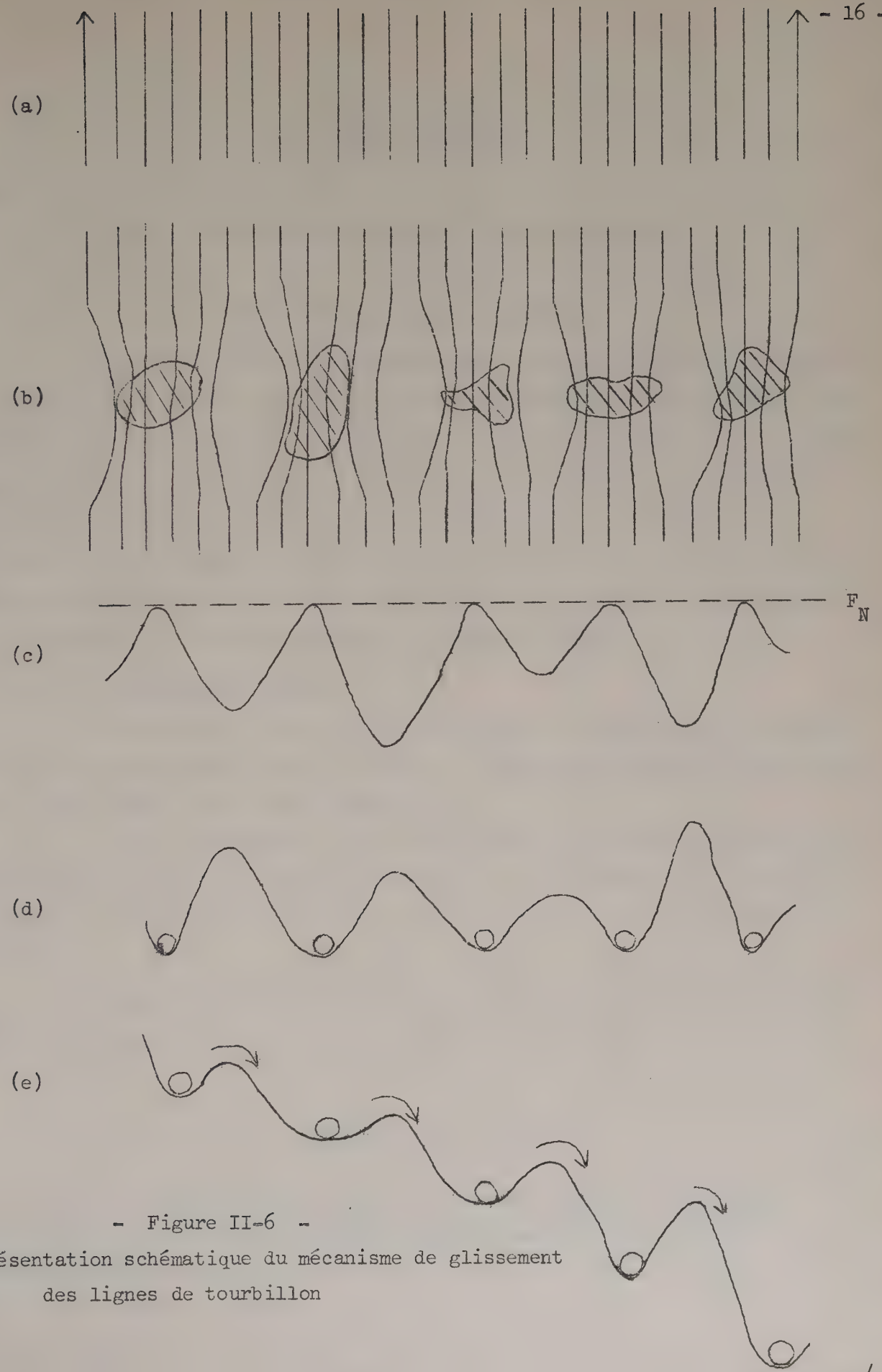
1) Puisque les lignes se repoussent, les régions de forte densité (B élevé) tendent à se dilater. La force résultante (par cm^3) est une force de LORENTZ ($\vec{\alpha} = \vec{j} \wedge \vec{B}$).

2) Les défauts sont capables d'exercer sur les lignes une force de sens opposé, inférieure ou égale à une certaine limite α_c (45), pratiquement indépendante de la densité des lignes, c'est-à-dire de B.

Les valeurs de α_c (45) sont généralement plus élevées pour les matériaux du type dur, ayant une température critique de transition élévée. Cependant, pour un matériau de composition chimique donnée, α_c est fortement influencé par la quantité des défauts structuraux dans l'échantillon, ces derniers n'affectant pas T_c. α_c dépend également fortement de la température, même au-dessous d'un certain domaine de basse température dans lequel aucune des propriétés supraconductrices macroscopiques n'est susceptible de varier d'une façon notable.

KIM et al.(45) ont donné une représentation schématique du glissement des lignes de tourbillon. La figure II - 6a représente la structure périodique des lignes de tourbillon dans l'état mixte d'ABRIKOSOV. Lorsque la distance entre les lignes de tourbillon devient du même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration de LONDON ($\lambda_L \sim 5 \cdot 10^{-6}$ cm), ces dernières sont liées entre elles, dans une certaine mesure, par l'interaction de leurs champs et de leurs fonctions d'onde. Les défauts structuraux présents dans le matériau du type dur entraînent également la formation de tels groupements des lignes (Fig. II - 6b). La figure II - 6c représente la variation spatiale de l'énergie libre au voisinage des défauts. Cette énergie libre présente des maxima dans les zones normales et des minima dans les zones supraconductrices. Puisque les défauts de structure tendent à fixer les lignes de tourbillon, les maxima d'énergie libre au voisinage de ces défauts deviennent des minima d'énergie libre pour le mouvement des lignes de tourbillon (Fig. II - 6d). Les défauts jouent donc le rôle d'une barrière qui bloque les lignes de tourbillon. L'énergie moyenne (ou hauteur moyenne) de la barrière est alors donnée par la relation : (45)

.../.



- Figure II-6 -

Représentation schématique du mécanisme de glissement des lignes de tourbillon

$$F_o \propto \frac{\mu_o}{2} (H_{cb})^2 d^3$$

où :

H_{cb} : excitation critique de l'échantillon massif

d : distance entre lignes de tourbillon

Lorsqu'on applique progressivement un champ magnétique croissant à un échantillon vierge, les lignes de force ne pénètrent pas, en général, jusqu'au centre, par suite du blocage par les défauts, le champ varie en chaque point suivant un certain profil (Fig. II - 7). En présence d'un courant de conduction de densité j perpendiculaire à B, les forces de LORENTZ s'exercent sur les lignes, modifiant leur énergie libre en fonction de leur position dans le matériau. Elles ont pour effet d'incliner la structure en barrière (Fig. II - 6e). Ceci, en effet, réduit la hauteur de la barrière. On obtient ainsi un profil métastable (ou profil critique).

B - A température finie

Nous venons de voir qu'au zéro absolu, il s'établissait un profil B (x) tel qu'en chaque point, la force de bloquage des lignes de tourbillon soit juste égale à sa valeur critique α_c.

Mais, à température finie, les lignes ne sont plus entièrement bloquées. Par agitation thermique, les lignes de tourbillon peuvent franchir la barrière inclinée et glisser dans le matériau avec une certaine vitesse de dérive $\vec{v}$.

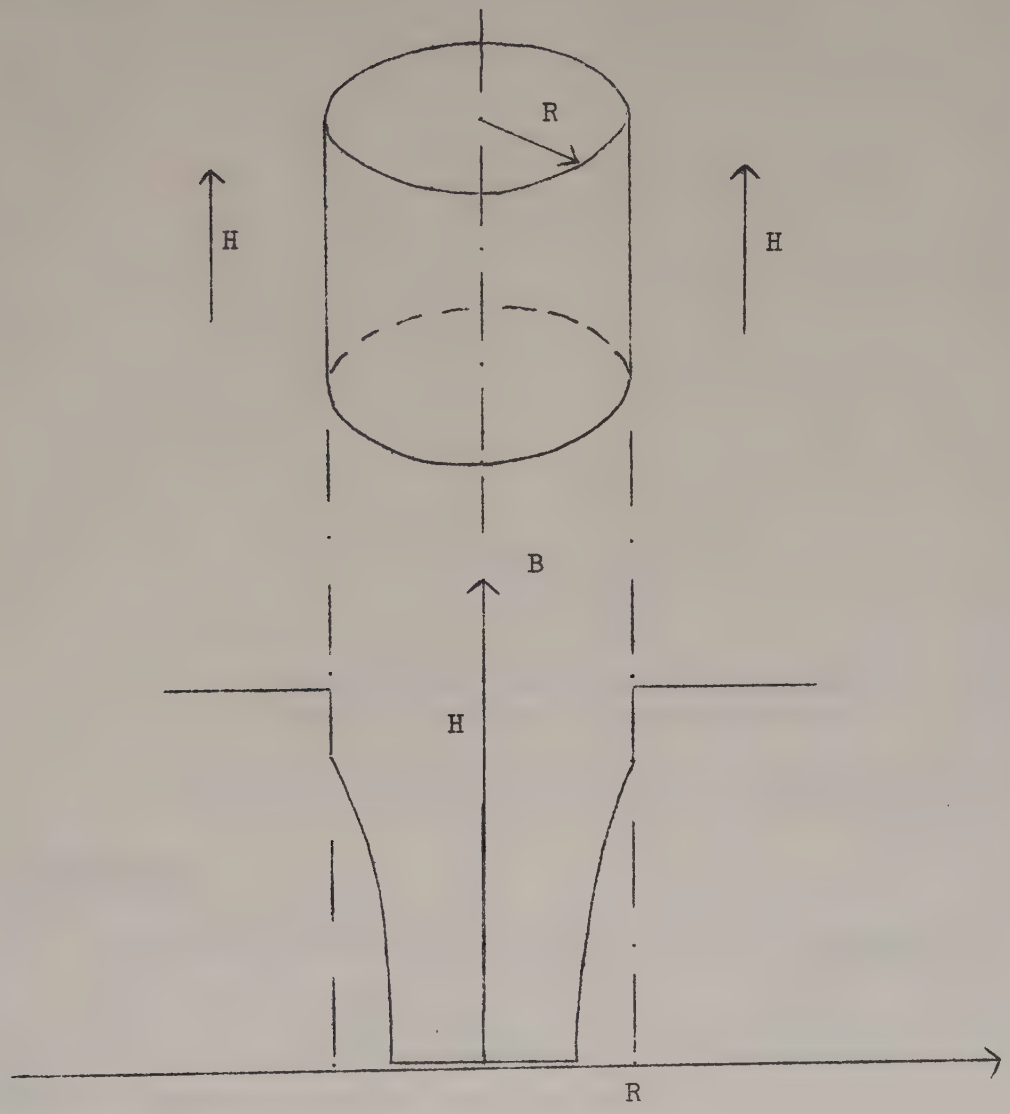
Cette vitesse de dérive, $\vec{v}$, dirigée dans la direction de la force de LORENTZ ($\vec{j} \wedge \vec{B}$), est très sensible à la température. KIM a obtenu une loi empirique qui peut être mise sous la forme : (44)

$$v = v_o \, e^{(\alpha - \alpha_c) \rho^4 / \kappa_B T} \qquad (\alpha < \alpha_c)$$

où α_c est le seuil défini plus haut et où, typiquement, $v_o = 10^3$ cm/s, $\rho \sim 500$ Å et $\alpha_c \rho^4$ est une énergie d'activation kT, où T $\simeq$ 100° K pour les alliages Nb_Zr.

.../.

Dès que $\alpha = |\vec{B} \wedge \vec{j}|$ est un peu inférieur à α_c, les vitesses de dérive deviennent négligeables : on retrouve alors un état "critique" métastable.



- Figure II-7 -

Profil du flux dans un cylindre épais de matériau dur
(H appliqué par valeurs croissantes)

- C H A P I T R E I I I -

-:-:-:-:-

APPLICATIONS des THEORIES ACTUELLES à la RECHERCHE PRATIQUE de COMPOSES SUPRACONDUCTEURS

I - INTRODUCTION

1°/ - Mécanisme expliquant l'existence de la supraconductivité

De nombreuses théories ont cherché à expliquer le phénomène de la supraconductivité. La théorie de BARDEEN, COOPER et SCHRIELLER (1) rencontre un succès éclatant puisqu'elle rend compte de toutes les propriétés observées pour un supraconducteur, à moins de 10 % près.

2°/ - Prévision de l'existence de la supraconductivité

Il n'y a, jusqu'à présent, aucune théorie qui permette de calculer l'état fondamental d'un métal ; les interactions sont beaucoup trop complexes. Les critères déduits des théories microscopiques actuelles (2), (3), ne sont pas d'un emploi pratique pour distinguer les supraconducteurs des non supraconducteurs.

.../.

MATTHIAS a énoncé des règles empiriques (4), basées sur le nombre moyen d'électrons de valence par atome, qui permettent de prévoir l'existence de la supraconductivité.

II - MECANISME de l'EXISTENCE de la SUPRACONDUCTIVITE

L'étude systématique des possibilités d'existence des supraconducteurs et de leur comportement, conduit à les classer en trois groupes (5) :

- les éléments normaux
- les éléments de transition
- les composés intermétalliques

L'expérience montre que les règles valables pour un groupe ne peuvent pas être applicables aux deux autres groupes sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir de nouvelles considérations.

A - Eléments normaux

On a admis initialement que l'interaction électron - phonon, décrite par les théories de FROHBICH (6), BARDEEN (7) et ultérieurement de B.C.S. (1) était la cause universelle de la supraconductivité.

L'une des confirmations les plus caractéristiques de cette interaction est l'effet isotopique selon lequel la température de transition des différents isotopes d'un même élément varie inversement avec la racine carrée de la masse atomique :

$$T_c \simeq 1/\sqrt{M}$$

Cet effet a d'abord été observé par REYNOLDS, SERIN et leurs collaborateurs , et par MAXWELL, sur les isotopes du mercure. Puis on a également observé cet effet isotopique sur Zn, Cd, Sn, Tl et Pb.

Ce fut la première preuve directe du mécanisme d'interaction réseau - électron.

Mais l'étude de cet effet isotopique sur les deux autres groupes a conduit à une restriction quant à l'universalité de ce mécanisme

B - Elements de transition

GEBALLE et MATTHIAS ont étudié l'effet isotopique sur Ru (8) et Os (9) dont les isotopes sont aisément utilisables et inertes vis-à-vis du carbone, de l'oxygène et de l'azote à température élevée (cette dernière condition est très importante, car on n'a pu observer que de petites quantités de ces élements dissous dans l'isotope pouvaient modifier la température critique).

.../.

./...

Les auteurs n'ont observé aucun effet isotopique sur Ru et Os, montrant ainsi que l'interaction électron - phonon n'est pas le seul mécanisme possible pour expliquer l'existence de la supraconductivité.

MATTHIAS, après avoir fait remarquer que les températures de transition élevées coïncidaient toujours avec un nombre impair d'électrons, indiquant ainsi l'influence du spin total, émet l'hypothèse d'un mécanisme d'interaction électron - électron d'origine magnétique, renforçant la supraconductivité.

MATTHIAS, CORENZWIT et leurs collaborateurs (10), (11), ont montré qu'il était possible d'augmenter davantage la température critique des supraconducteurs de la quatrième colonne (Ti et Zr) en dissolvant des éléments de transition contenant des électrons 4 d (Re, Rh, Ru, etc...).

Les mesures magnétiques sur les alliages Ti - Fe et Ti - Co montrent en outre l'absence de moments localisés. L'effet des électrons 4 d peut être attribué à l'augmentation du nombre d'électrons de valence par atome, qui se rapproche de cinq, nombre particulièrement favorable à la supraconductivité. L'effet supplémentaire observé pour les électrons 3 d serait ainsi dû à une interaction électron - électron d'origine magnétique.

Les expériences de ANDRES, OLSEN et ROHRER (14) qui montrent un changement du signe de la constante d'interaction en fonction de la variation de volume, en allant des éléments normaux aux éléments de transition, indiquent également l'existence de ce mécanisme.

La mise en évidence de la suppression de la supraconductivité de Mo par la présence de quelques p.p.m. de Fe est une autre indication de ce mécanisme.

Cependant, LYNTON (13) ne manque pas de faire remarquer que cette interprétation est en défaut lorsqu'on dissout des éléments de transition ferromagnétiques contenant des électrons 3 d dans un supraconducteur de la cinquième colonne (Nb, V) : la variation du nombre d'électrons de valence par atome suffit à peu près à expliquer la diminution de la température critique (12). Il ne semble pas y avoir d'effet supplémentaire dû à la nature magnétique des impuretés.

.../.

C - Composés intermétalliques

DEVLIN et CORENZWIT (15) ont étudié la variation de la température de transition T_c du composé Nb_3 Sn dans lequel ils remplacent Sn par ses différents isotopes. Ils ont remarqué que l'ordre de grandeur de l'effet isotopique observé était légèrement inférieur aux valeurs calculées d'après la relation en $1/\sqrt{M}$.

MATTHIAS, CORENZWITT et al. (16) étudièrent à leur tour l'effet isotopique sur un composé intermétallique (Mo_3 Ir). Ils ne choisissent plus de remplacer Ir par ses isotopes, mais Mo lui-même. En effet, on peut penser que les résultats obtenus par DEVLIN et CORENZWIT (15) en faisant varier la masse de Sn, ne sont pas significatifs, car on peut supposer que les fonctions d'onde supraconductrices sont associées essentiellement à Nb et non à Sn. MATTHIAS et CORENZWIT remarquent que l'effet isotopique observé est intermédiaire entre celui obtenu pour les éléments normaux et pour les éléments de transition. Cet effet isotopique a d'ailleurs la même valeur pour Mo_3 Ir que pour Mo lui-même, à savoir :

$$T_c \propto cM^{-1/3}$$

MATTHIAS suppose alors que le mécanisme expliquant la supraconductivité est intermédiaire entre l'interaction électron - phonon observée dans les éléments normaux, et le mécanisme d'interaction électron - électron d'origine magnétique observée dans les éléments de transition.

III - PREVISION de l'EXISTENCE de la SUPRACONDUCTIVITE

Jusqu'à ce jour, il n'y a pas de théorie qui permette de calculer l'état fondamental d'un métal, car les interactions sont trop complexes.

Les critères actuels, déduits des théories microscopiques (2), (3), ne sont pas d'un emploi pratique pour permettre de distinguer un supraconducteur d'un non supraconducteur.

MATTHIAS a souligné un certain nombre de régularités empiriques dans l'apparition de la supraconductivité dans le système périodique. Ces régularités s'appliquent aux composés et aux alliages aussi bien qu'aux éléments, et sont liées au nombre moyen N d'électrons de valence par atome et à la densité électronique dans le solide.

.../.

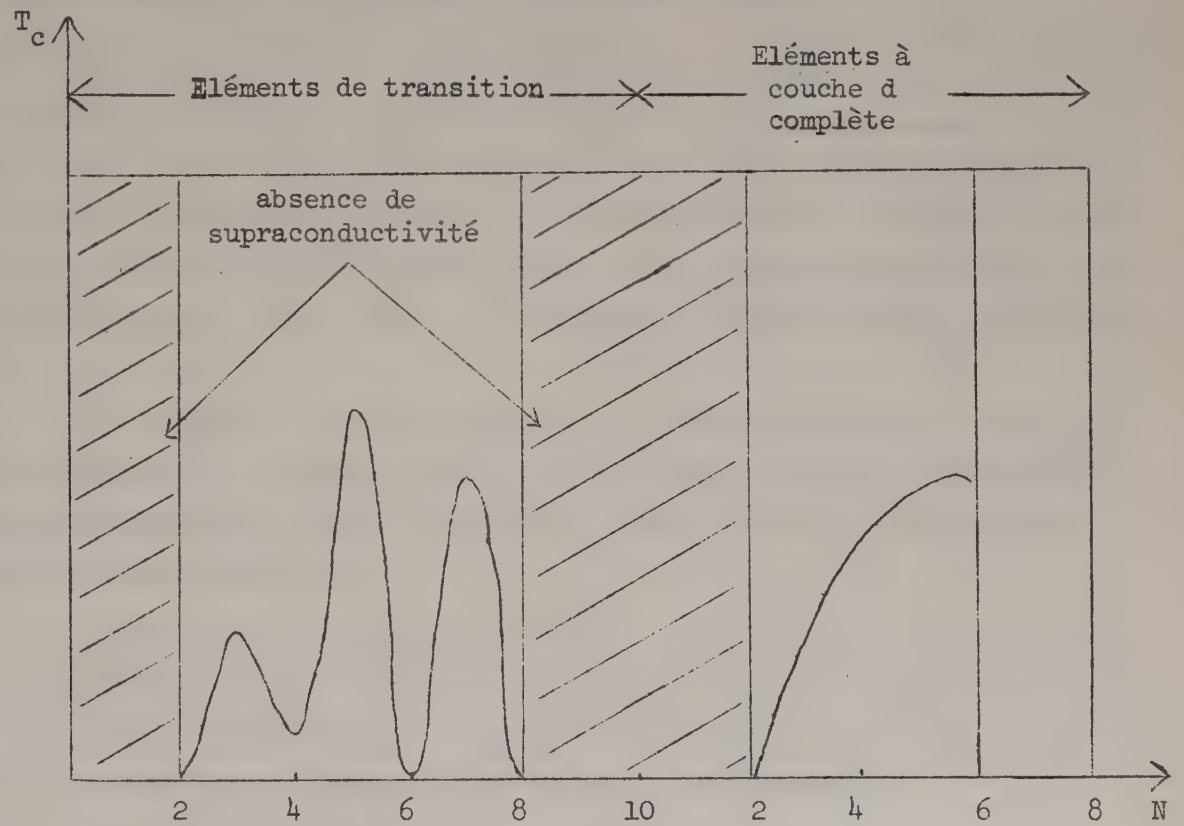
A - Les éléments

Les éléments qui ont moins de 2 ou plus de 9 électrons de valence par atome ne sont pas supraconducteurs aux températures les plus basses mesurées jusqu'à ce jour. La température de transition T_c des éléments d'une même colonne, ayant donc le même nombre d'électrons de valence par atome, peut être représentée par :

$$T_c \propto \frac{r^{1/3}}{M} \qquad (1)$$

où r est le rayon atomique et M la masse de l'élément. La relation (1) n'est plus applicable aux éléments ayant deux ou huit électrons de valence qui sont des cas limites. Les éléments Ru , Os et Zn , Cd , Hg ne conviennent donc pas.

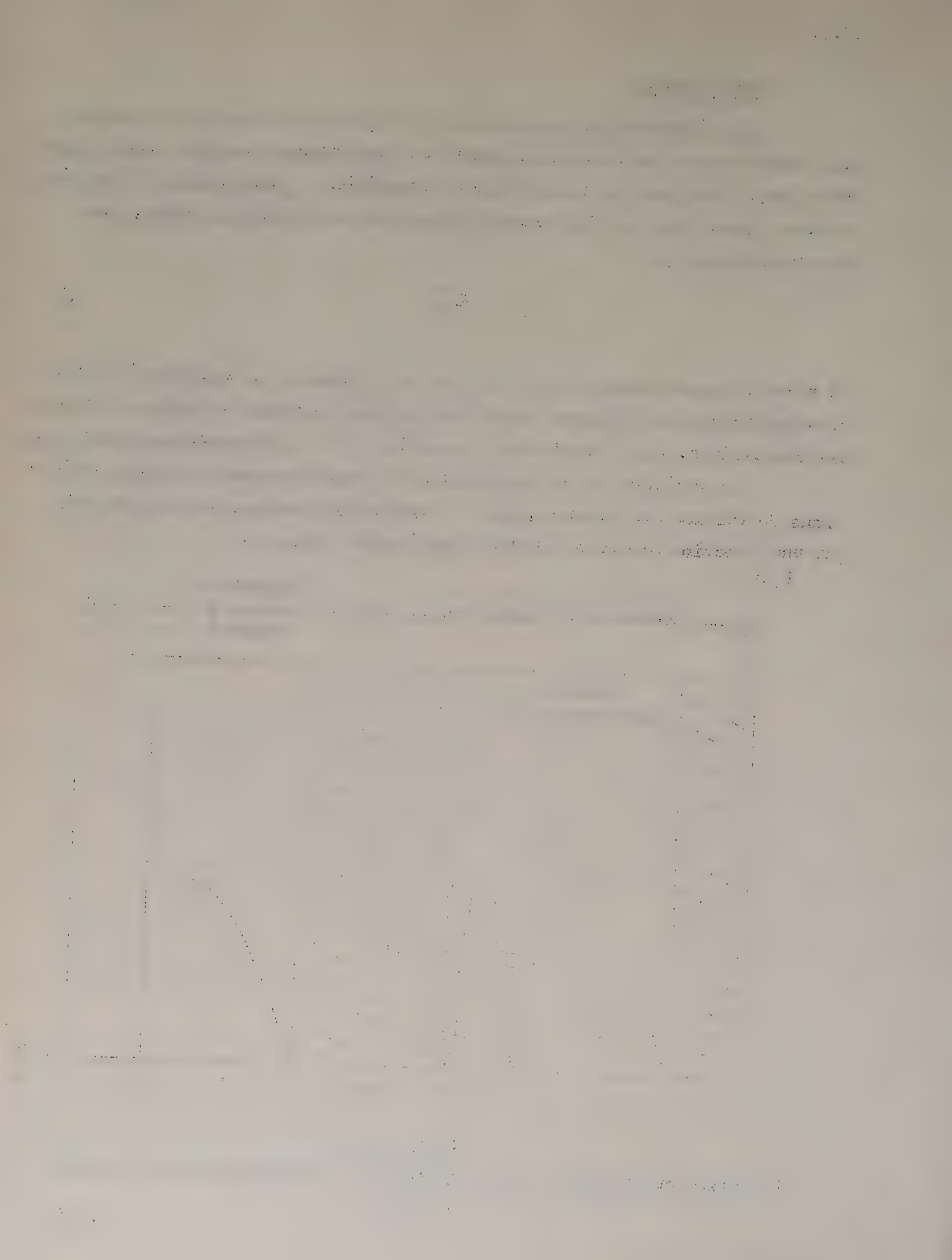
La variation de la température de transition avec le nombre d'électrons de valence des éléments, dans le système périodique, est représentée par une fonction de nature purement qualitative (Fig. 1).



- Figure III-1 -

Variation qualitative de la température de transition dans le système périodique

.../.



MATTHIAS (4) a proposé une formule empirique pour exprimer la température critique T_c des éléments :

$$T_c \propto c \frac{V^x}{M} T(N) \qquad 4 < x < 5 \qquad (2)$$

où :

c : varie entre 0,20 et 0,30 % pour les différents systèmes cristallins
V : volume atomique de l'élément
M : masse atomique de l'élément
T (N) : fonction empirique du nombre d'électrons de valence "N"

Les températures de transition des éléments ont été réexaminées par SHOENBERG (20), EISENSTEIN (21) et ROBERTS (22).

GOODMAN (23) explique la possibilité de l'existence d'éléments supraconducteurs ayant des températures de transition extrêmement basses.

Les éléments qui cristallisent dans un arrangement compact sont normaux au-dessous ou entre 1° et 0,1°K. Dès que la symétrie cristalline s'écarte de l'arrangement compact, les éléments ayant 2 électrons deviennent supraconducteurs. Zn et Cd réalisent cette condition (c/a = 1,84 au lieu de 1,633 pour une structure hexagonale compacte). Hg cristallise dans un système hexagonal même moins simple. Pour ces éléments, ainsi que pour Ru ou Os qui ont 8 électrons et qui sont les cas limites, la relation (1) est en défaut quantitativement.

Les éléments ferromagnétiques et antiferromagnétiques ne sont pas supraconducteurs et, en outre, moins de 0,1 % d'une impureté paramagnétique ou antiferromagnétique, telle qu'une terre rare ou le fer, peut facilement inhiber la supraconductivité.

Parmi les métaux ayant leur couche d complète, As, Sb et Bi ne sont pas supraconducteurs sous leur forme cristalline rhomboédrique semi-métallique, mais Bi peut être transformé, par compression ou par condensation à basse température, en une variété cubique qui devient supraconductrice.

.../.

B - Les alliages

1 - Relations empiriques

De nombreuses tentatives ont été faites pour établir des formules empiriques contenant la masse, le volume et le facteur électronique, afin de relier les températures de transition des composés et alliages. La plus connue est, sans aucun doute, l'équation proposée par MATTHIAS (4) :

$$T_c \propto c \frac{V^x}{M} T(N) \qquad (3)$$

où M et V sont respectivement la masse et le volume atomique, et T (N) une fonction empirique de N, le nombre moyen d'électrons de valence par atome. Ici, N est donné par $\Sigma c_i N_i$, où N_i est la valence du composant "i" de concentration atomique "c_i". T (N) est une fonction croissante monotone de N pour les métaux supraconducteurs ayant leur couche d complète , et une fonction oscillante pour les métaux de transition.

Bien qu'utile du point de vue qualificatif, l'équation (3) ne donne pas une relation caractéristique de l'existence de la supraconductivité, même pour les éléments, malgré la nature quelque peu arbitraire de T (N).

Aussi, de nombreuses tentatives ont été faites pour modifier l'équation (3) afin que l'accord quantitatif avec les résultats expérimentaux sur les alliages et composés soit plus satisfaisant. Par exemple, en considérant les solutions solides entre métaux de transition obtenues à partir d'un métal solvant donné, de SORBO (33) suggère que le facteur N doit être modifié pour tenir compte de la variation du nombre effectif d'électrons due à la dilatation ou à la contraction du réseau par les atomes de soluté. Ainsi, N est remplacé par un facteur modifié :

$$N_{eff} = V_s \frac{\Sigma c_i N_i}{\Sigma c_i V_i} \qquad (4)$$

où V_s et V_i sont respectivement les volumes de la maille du métal solvant et du composant i .

.../.

L'équation (4) montre que, pour les alliages dilués de niobium où la fonction T (N_{eff}) n'est pas oscillatoire dans ce domaine, la variation de T_c est linéaire, quels que soient les atomes de soluté.

ROBERTS (34) suggère d'utiliser la densité d'électrons de valence au lieu des électrons de valence par atome, comme facteur électronique dans l'équation (3).

La densité électronique peut être écrite sous la forme :

$$d_e = p \frac{\Sigma c_i N_i}{\Sigma c_i V_i} \qquad (5)$$

où p est le nombre d'atomes par maille.

A l'opposé de l'équation (4), l'équation (5) a l'avantage de ne pas présenter d'ambiguité associée au choix d'un solvant particulier. ROBERTS montre que les composés A - 15, du type $T_3 X$, ayant des températures critiques élevées, tendent à se grouper autour d'une valeur particulière de "d_e", montrant ainsi qu'un métal de transition spécifique occupe le site T. Cependant, lorsque l'on substitue le niobium, le vanadium et le molybdène dans le site T, la position du maximum de la température de transition correspond successivement à 0,26, 0,36 et 0,43 électron de valence par $(\mathring{A})^3$.

JENSEN et al.(35) ont montré récemment que la température de transition, la susceptibilité magnétique et la capacité calorifique électronique de plusieurs alliages des métaux de transition du groupe VIII pouvaient chacune être représentées par une courbe simple, si l'on considérait la densité en électrons de valence.

GOLD (51) a proposé une loi empirique pour orienter la recherche de nouveaux matériaux supraconducteurs basée sur la formule.

$$T_c \, \mu^{1/2} = \text{cte}$$

où

- T_c : température critique
- μ : masse réduite du système

Par exemple, dans un alliage du type AB, qui comprend en proportions égales les constituants élémentaires A et B, la masse réduite est donnée par la relation :

.../.

$$\frac{1}{\mu_{AB}} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

où M_A et M_B sont les masses atomiques respectives des éléments A et B.

Si l'on connaît la température de transition d'un composé $A_x C_y$, la loi empirique de GOLD laisse prévoir que la température critique du composé $A_x B_y$ sera comprise entre les deux valeurs suivantes :

$$(T_c)_{A_x B_y} = (T_c)_{A_x C_y} \left\{ \frac{1 + \frac{x}{y}\frac{M_A}{M_B}}{1 + \frac{x}{y}\frac{M_A}{M_C}} \right\}^{1/2}$$

et

$$(T'_c)_{A_x B_y} = (T_c)_{A_x C_y} \left\{ \frac{1 + \frac{y}{x}\frac{M_A}{M_B}}{1 + \frac{y}{x}\frac{M_A}{M_C}} \right\}^{1/2}$$

Dans le cas des composés $A_3 B$, on a : $x = 3$, $y = 1$.

Appliquons ces relations au calcul de la température du composé $Nb_3 In$, en la comparant à celle de $Nb_3 Al$ ($T_c = 17°K$) :

$$T_c = 17 \sqrt{\frac{1 + 3\frac{93}{115}}{1 + 3\frac{93}{27}}} = 9,5 \text{ ° K}$$

$$T'_c = 17 \sqrt{\frac{1 + \frac{1}{3}\frac{93}{115}}{1 + \frac{1}{3}\frac{93}{27}}} = 13,1 \text{ ° K}$$

Or, en fait, la température critique de $Nb_3 In$ est de 9,16 ou 9,28 ° K.

Si l'on choisit maintenant comme température de référence celle de $Nb_3 Ga$, on trouve :

$$T_c = 11,1 \text{ } ^\circ K$$

$$T'_c = 12,7 \text{ } ^\circ K$$

Ce résultat est en moins bon accord que le précédent avec l'expérience.

Il est bien connu, en fait, que la préparation elle-même du composé peut altérer fortement la température de transition (ex. : $Nb_3 Ge$: $T_c = 6,90$ ou 17 ° K). Aussi, cette loi empirique ne peut-elle présenter qu'un caractère purement qualificatif.

2 - Les solutions solides

a) Entre éléments ayant leur couche d complète

Les exemples représentatifs de solutions solides entre éléments normaux sont quelque peu limités par l'insuffisance de solubilité de ces derniers. C'est la raison pour laquelle il n'a pas été possible de suivre la variation de la température de transition T_c avec la concentration en électrons de valence sur un large domaine, sans observer un changement dans la structure cristalline. Cependant, dans les systèmes étudiés jusqu'à ce jour, on a remarqué que la température de transition ne variait jamais d'une façon sensible avec la composition.

REEBER (24), et MERRIAM et JANSEN (25) ont étudié la supraconductivité du système Hg - In . REEBER s'est limité à l'étude des solutions solides contenant jusqu'à 7 at.% In et remarqua que la température de transition ne variait pas d'une façon sensible avec la composition. MERRIAM et JANSEN étudièrent la supraconductivité dans ce système jusqu'à une concentration de 85 % at. In. La température critique varie depuis 3,2°K pour l'alliage à 20 at.% In, jusqu'à 4,5°K pour l'alliage à 80 at.% In. Cependant, le domaine de solution solide n'est pas très grand et il est remarquable de constater l'absence d'une influence relative des changements de structure cristalline sur la température critique T_c. Toutefois, T_c est sensible aux tensions.

.../.

SERIN, LYNTON et CHANIN (27) ont étudié l'effet de l'addition d'éléments variés dans l'étain, l'indium et l'aluminium, jusqu'à la limite de solubilité. Pour de faibles concentrations d'impuretés, de l'ordre de quelques atomes %, T_c décroît linéairement, comme l'inverse du libre parcours moyen électronique, quelle que soit la nature du soluté. Pour des concentrations en soluté plus fortes, les courbes représentant la température critique en fonction de la concentration, se divisent en deux groupes. Pour les solutés électronégatifs, c'est-à-dire ceux qui ont une valence plus grande que celle du solvant, T_c commence à augmenter. Pour les solutés électropositifs, c'est-à-dire ceux qui, ayant une valence plus petite que celle du solvant , tendent à réduire le nombre moyen d'électrons de valence par atome, T_c continue de diminuer lorsque la concentration augmente . Ces résultats sont en accord avec la règle de MATTHIAS concernant la variation de T_c avec N, nombre moyen d'électrons de valence par atome pour les éléments ayant leur couche d complète.

b) Entre éléments de transition

Les propriétés supraconductrices des solutions solides des éléments de transition ont été très étudiées en raison du large domaine d'existence de ces dernières.

Contrairement aux solutions solides formées entre éléments normaux, les températures critiques des solutions solides des métaux de transition varient très sensiblement avec la concentration en électrons de valence.

HULM et BLAUGHER (26) ont étudié les propriétés supraconductrices des solutions solides des éléments de transition. Ils ont tracé les courbes représentant la variation de la température de transition en fonction de la composition, pour des alliages binaires voisins dans une même ligne, sur une diagonale, et dans une même colonne.

La température de transition de tous les éléments supraconducteurs peut être augmentée ou abaissée par formation de solution solide, conformément aux règles empiriques décrites par MATTHIAS.

C'est ainsi que la température de transition de Ti est augmentée par addition de tout élément de transition situé à sa droite dans le tableau périodique.

.../.

De même, l'addition au zirconium de presque tous les éléments situés à sa droite dans le tableau périodique, augmente sa température critique. Ceci a été observé dans les solutions solides de Zr avec Ru, Rh, Pd, Os, Tr, Pt.

La température de transition de Nb est augmentée par addition de Ti, Zr ou Hf. Dans les solutions solides Nb - Zr, le maximum de température critique apparaît au voisinage de 11 ° K, pour un alliage contenant 20 à 30 % de Zr. La température critique de Nb est abaissée par formation de solution solide avec tout élément situé à sa droite dans le tableau périodique. Cet effet a été observé pour les solutions solides de Nb avec Cr, Mo, Ta et W.

La température de transition de Mo est augmentée par addition des éléments suivants : Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt.

Les solutions solides Th - Y présentent un maximum pour T_c à 25 % Y. On ne sait pas si ceci est dû à un changement de la concentration en électrons de valence par atome, ou bien à une diminution de T_c due à une interaction d'origine magnétique, introduite par Y.

La formation de solutions solides des éléments ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans Ti augmente davantage la température critique que ne le feraient des solutés non magnétiques pour des concentrations équivalentes (19)(11).

D'autre part, dans $Mo_{080}\ Re_{020}$ (28) et Mo (16), la température de transition est fortement réduite par addition de Fe. Ces résultats concernant l'effet des éléments ferromagnétiques sur T_c sont reliés à l'absence ou à la présence d'un moment magnétique localisé d'un atome de Fe.

On obtient une décroissance de T_c moins rapide en dissolvant des terres rares, contenant des électrons 4 f , dans du lanthane (30) (31). L'abaissement de T_c pour chaque % de terre rare dissoute est relié au spin. Tous ces composés, contenant des électrons 4 f, deviennent ferromagnétiques à des concentrations de terres rares un peu plus élevées. Ce ferromagnétisme "dilué" n'est pas observé dans les composés contenant des électrons 3 d. On peut en conclure que l'interaction magnétique s - f a une portée relativement longue, alors que l'interaction d - d a une portée très courte, n'atteignant que les premiers voisins, ce qui la rend inopérante dans les solutions diluées (19).

.../.

c) Entre éléments de transition et éléments à couche d complète

La température de transition supraconductrice est toujours abaissée par la formation de solutions solides entre éléments normaux et éléments de transition, quelle que soit la façon dont varie le nombre moyen d'électrons de valence par atome, N .

Par exemple, la température de transition de Nb est élevée par formation de solutions solides avec tout élément de transition dont $N < 5$. L'addition de Zr ($N = 4$) à Nb augmente la température de transition jusqu'à environ 11° K pour une solution solide contenant 20 à 30 at. % Zr (32), tandis que l'addition de Sn ($N = 4$) abaisse la température de transition à 5,6° K pour une solution solide contenant 8 at. % Sn.

3 - Les phases intermédiaires

a) Entre éléments ayant leur couche d complète

En accord avec les résultats de MERRIAM et JANSEN (25) , MATTHIAS affirme qu'il semble que la concentration en électrons de valence soit relativement peu importante dans la détermination de l'existence de la supraconductivité dans les alliages d'éléments normaux. Quelles que soient la structure et la composition, il suffit que la concentration en électrons de valence soit considérablement plus grande que 1.

b) Entre éléments de transition

L'existence de la supraconductivité dans les phases intermédiaires entre les éléments de transition, est en accord avec les règles empiriques énoncées par MATTHIAS.

4 - Les composés

L'influence de la structure cristalline sur la supraconductivité est plus prononcée dans les composés que dans les solutions solides ou les phases intermédiaires, en particulier si le composé contient au moins un élément de transition. Les tructures cristallines particulièrement favorables pour la supraconductivité sont la structure cubique du type A - 15 (W - β), la structure cubique du type B - 1 (Na Cl) et la structure cubique du type C - 1 ($Mg\ Cu_2$). A l'exception de Nb N et Nb C, qui ont une structure du type B - 1, la plupart des supraconducteurs ayant une température de transition élevée ont une structure du type A - 15 (W - β). Cependant, toutes les structures cristallines cubiques ne sont pas favorables pour la supraconductivité ; par exemple, la structure du type B - 2 (Cs Cl) est l'une des moins favorables.

- C H A P I T R E I V -

-:-:-:-:-

GENERALITES sur les COMPOSES INTERMETALLIQUES BINAIRES du TYPE A-15 et du TYPE C-15

INTRODUCTION : DEFINITION d'un COMPOSE INTERMETALLIQUE

Une solution solide située aux extrémités d'un diagramme d'équilibre binaire est appelée solution solide terminale. Il existe également des phases intermédiaires qui sont de véritables solutions solides. Ces solutions solides intermédiaires peuvent exister dans des domaines très restreints ou, au contraire, très étendus ; elles peuvent ou non contenir un composé de formule chimique définie. On ne donne à ces phases le nom de composés intermétalliques que si le domaine d'existence est restreint, le rapport stoechiométrique faible et si des atomes identiques occupent des noeuds identiques du réseau.

.../.

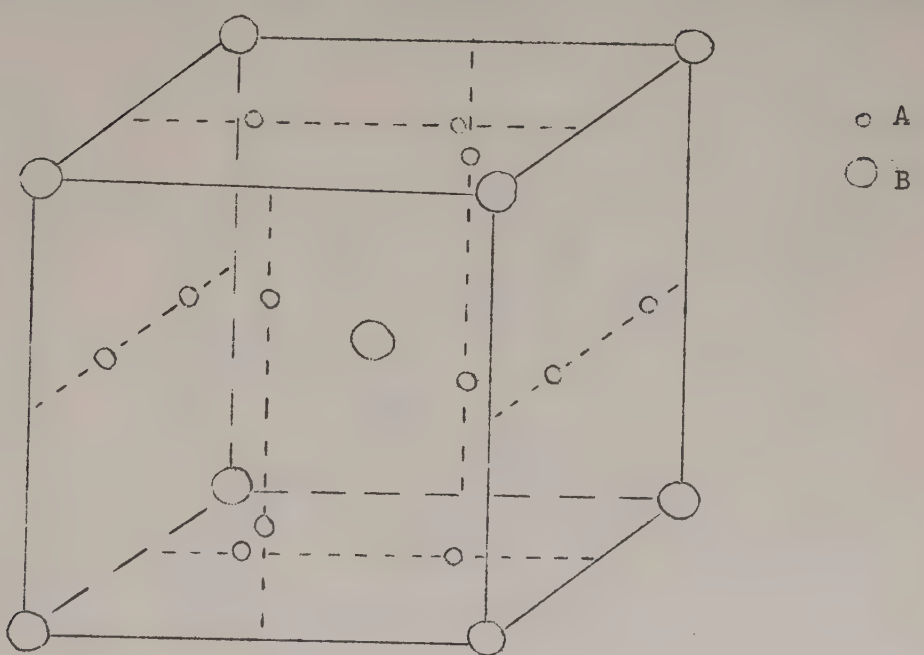
Nous avons vu (Chap. III) que l'influence de la structure cristalline sur la supraconductivité est plus prononcée dans les composés que dans les solutions solides ou les phases intermédiaires. Les structures cristallines particulièrement favorables en supraconductivité sont la structure cubique du type A-15 (W - β), la structure cubique du type B-1 (Na Cl) et la structure cubique du type C-15 ($Mg\ Cu_2$).

Dans le développement qui va suivre, nous étudierons la cristallographie des composés des types A-15 et C-15 et nous exposerons leurs propriétés supraconductrices. Enfin, nous ferons une synthèse très brève des principaux résultats obtenus sur le composé $Nb_3\ Sn$.

I - CRISTALLOGRAPHIE des COMPOSES du TYPE A-15 et du TYPE C-15

A - Les composés du type A-15

1°/ - Représentation géométrique de la maille élémentaire



- Figure IV-1 -

Maille élémentaire d'un composé $A\ B_2$ du type A - 15

.../.

2°/ - Description de la maille

La maille est cubique. Le groupe de recouvrement est Pm 3n (en notation de HERMANN et MAUGUIN) ou O_h^3 (en notation de SCHOENFLIES).

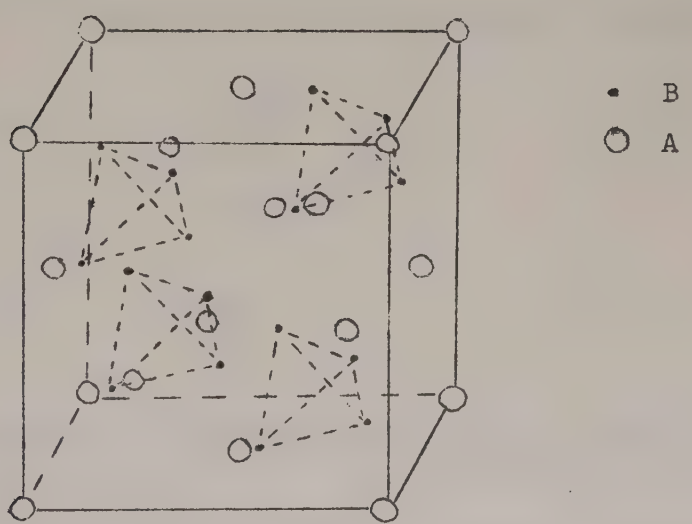
Si A_3 B est la formule générale d'un composé ayant la structure A-15, il y a :

- 2 atomes B en 0, 0, 0 et 1/2, 1/2, 1/2
- 6 atomes A en 1/4, 0, 1/2 1/2, 1/4, 0 0, 1/2, 1/4
  3/4, 0, 1/2 1/2, 3/4, 0 0, 1/2, 3/4

Si a est l'arête du cube, chaque atome A a deux voisins A à la distance a/2 et 4 voisins B distants de $a\sqrt{5}/4 = 0{,}56$ a. Chaque B a 12 voisins A (0,56a) et 8 B à la distance $a\sqrt{3}/2 = 0{,}866$ a.

B - Les composés du type C-15

1°/ - Représentation géométrique de la maille élémentaire



- Figure IV-2

Maille élémentaire d'un composé $A B_2$ du type C - 15

.../.

2°/ - Description de la maille du type C-15 ($Mg\ Cu_2$)

La structure de $Mg\ Cu_2$ constitue l'un des trois types de phase de LAVES caractérisées par un rapport du diamètre des deux atomes égal à 1,2.

La structure peut être décrite comme résultant de l'interpénétration de deux réseaux : les atomes de cuivre forment un réseau de tétraèdres réunis par leurs sommets, et délimitent des interstices où peuvent se loger les atomes plus gros de magnésium. Les atomes de magnésium forment un réseau cubique voisin de celui de la blende.

Le groupe de recouvrement est F d 3 m (en notation de HERMAN et MAUGUIN) ou O_h^7 (en notation de SCHOENFLIES).

Il y a 24 atomes par maille : 8 Mg en 0, 0, 0 et 1/4, 1/4, 1/4 (sym. T_d) et 16 Cu en 5/8, 5/8, 5/8 et 7/8, 7/8, 5/8 , ainsi que les 18 sites déduits des précédents par chacune des translations 0, 1/2, 1/2.

Chaque atome de Mg est donc entouré de 4 atomes de Mg et de 12 atomes de Cu ; la coordination des atomes de Mg est donc 16. Chaque atome de Cu est entouré de 6 atomes de Mg et de 6 atomes de Cu ; la coordination est donc 12.

Les distances, en fonction de l'arête a du cube élémentaire sont :

$$Mg - Cu = \frac{a\sqrt{11}}{8}$$

$$Cu - Cu = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$Mg - Mg = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

II - La SUPRACONDUCTIVITE dans les COMPOSES du TYPE A-15 et du TYPE C-15

A - Les composés du type A-15

Le nombre de composés binaires, ayant la structure du tungstène β, qui ont été étudiés du point de vue de leur supraconductivité est relativement important. On en dénombre jusqu'ici 48. Nous en donnons ci-dessous la liste en précisant leur température critique (voir tableau).

Le nombre élevé de ces composés binaires étudiés témoigne bien de l'intérêt que l'on porte aux supraconducteurs possédant cette structure cristalline. Sept d'entre eux présentent une température de transition supérieure à 11° K.

.../.

TABLEAU des COMPOSES A - 15 TESTES en SUPRACONDUCTIVITE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Composés	T_c °K(a)	T_n °K(b)	Références(c)
- Ti_3 Sb	5,8		
Ti_3 Ir	5,4		
Ti_3 Pt	0,58		
Ti_3 Au		1,20	
- V_3 Si	17,1		
V_3 Co		0,35	
V_3 Ga	16,5		
V_3 Ge	6,01		
V_3 As		1,02	
V_3 Rh	0,38		
V_3 Sn	7,0 3,8		
V_3 Sb	0,80		
V_3 Ir		0,35	
$(V_{2,67}\ Ir_{0,33})$ Ir	1,39		
V_3 Pt	2,83		
V_3 Au	0,74		
- Zr_3 Au	0,92		
Zr_3 Pb	0,76		
- Nb_3 Al	17,5 16,8 - 18		
Nb_3 Ga	14,5		
Nb_3 Ge	6,90 17		(54)
Nb_3 Rh	2,50		
Nb_3 In	9,2		
Nb_3 Sn	18,05		

.../.

./...

Composés	T_c (°K)	T_n (°K)	Références
- Nb_3 Sb		1,02	
Nb_3 Os	1,05		
Nb_3 Pt	9,2		
Nb_3 Ir	1,7		
Nb_3 Au	11,5		
Nb_3 Bi	3,05		
- Ta_3 Sn	6,0		
- Cr_3 Si		1,20	
Cr_3 Ga		0,35	
Cr_3 Ge		1,20	
Cr_3 Ru	3,3		
Cr_3 Rh		0,30	
Cr_{085} Ir_{005}	0,77		
Cr_3 Pt		0,30	
- Mo_3 Al	0,58		
Mo_3 Ga	0,76		
Mo_3 Os	7,2		
Mo_{074} Ir_{026}	9,05		
Mo_3 Si	1,30		
Mo_3 Ge	1,43		
Mo_3 Ir	8,35 - 8,8		
Mo_3 Sn		0,35	
Mo_3 Zr		1,2	
Mo_3 (Mo_{04} Pt_{06})	8,8		

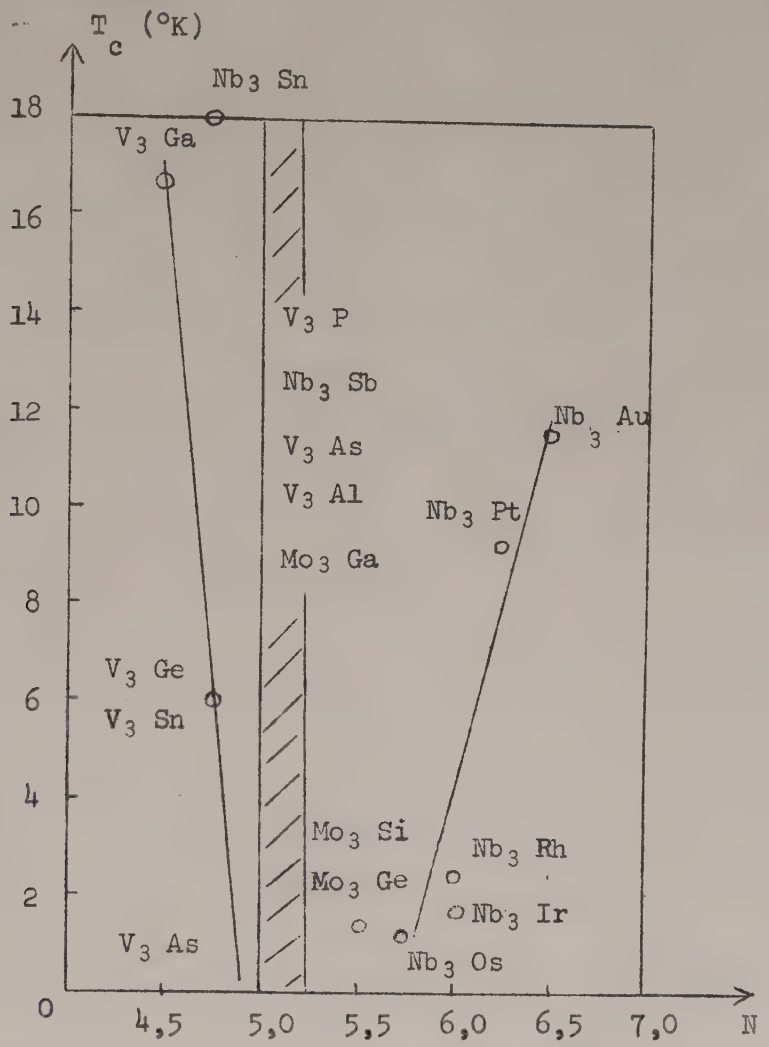
(a) : T_c = température de transition

(b) : T_n = température minimale au-dessus de laquelle les composés n'ont pas encore manifesté leurs propriétés supraconductrices

(c) : Les références non précisées sont données par ROBERTS (52) et MATTHIAS et al.(53).

.../.

La comparaison de tous les composés A - 15 nous oblige à tenir compte non seulement de la variation de la masse, mais également du volume, car ces facteurs interviennent dans la concentration électronique. MATTHIAS (5) propose néanmoins un diagramme qualitatif représentant la variation de la température de transition en fonction de la concentration électronique (voir figure IV - 3) pour les composés du niobium et du vanadium qui sont presque identiques en volume et en masse.



- Figure IV-3 -

Variation de la température de transition T_c en fonction de la concentration électronique N pour les composés du Nb et V qui sont presque identiques en volume et en masse.

.../.

B - Les composés C - 15

Le nombre de composés du type C - 15 testés en supraconductivité est élevé : il y en a 52 à ce jour.

Composés	T_c (°K)	T_n (°K)
- $Na\ Au_2$		1,02
- Mg Cu_2		1,02
- K Bi_2	3,57	
- Ca Al_2		1,02
Ca Rh_2	6,4	
Ca Pd_2		1,02
Ca Ir_2	4,0 - 6,15	
Ca Pt_2		1,02
- Sc Al_2		1,02
Sc Ir_2	1,03	
- Ti Be_2		1,02
- Rb Bi_2	4,25	
- Sr Rh_2	6,2	
Sr Pd_2		1,02
Sr Ir_2	5,7	
Sr Pt_2		1,02
- Y Al_2		1,00
Y Rh_2		0,35
Y Ir_2	2,18	
Y Pt_2	1,57	

.../.

Composés	T_c (°K)	T_n (°K)
- Zr Cu Al		1,02
Zr V_2	8,8	
Zr Co_2		1,02
Zr V_{05} Ni_{15}	0,43	
Zr Mn Ni		0,35
Zr W_2	2,16	
Zr Ir_2	4,10	
Cs Bi_2	4,75	
Ba Rh_2	6,0	
Ba Pd_2		1,02
Ba Pt_2		1,02
- La Mg_2		1,02
La Ru_2	1,63	
La Rh_2		1,00
La Os_2	6,5	
La Ir_2		1,00
La Pt_2		1,00
- Ce Ru_2	4,9	
Ce Rh_2		0,35
Ce Os_2		0,62
Ce Ir_2		0,37
- Lu Al_2		1,02
- Hf Mo_2		1,02
Hf W_2		1,02
- Bi Au_2	1,84	
- Th Ru_2	3,56	
Th Os_2		1,02
Th Ir_2	6,5	

.../.

Composés	T_c (°K)	T_n (°K)
- UAl_2	1,12	
UFe_2	1,06	
UOs_2	0,37	
UIr_2	0,35	

III - Le COMPOSE INTERMETALLIQUE Nb_3Sn

Parmi les composés binaires, Nb_3Sn est celui qui possède la plus haute température critique connue. D'innombrables travaux ont été éffectués sur ce composé. Malheureusement, les divers auteurs ne sont pas toujours en accord les uns avec les autres. Dans ce paragraphe, nous étudierons la métallurgie et les propriétés supraconductrices de Nb_3Sn.

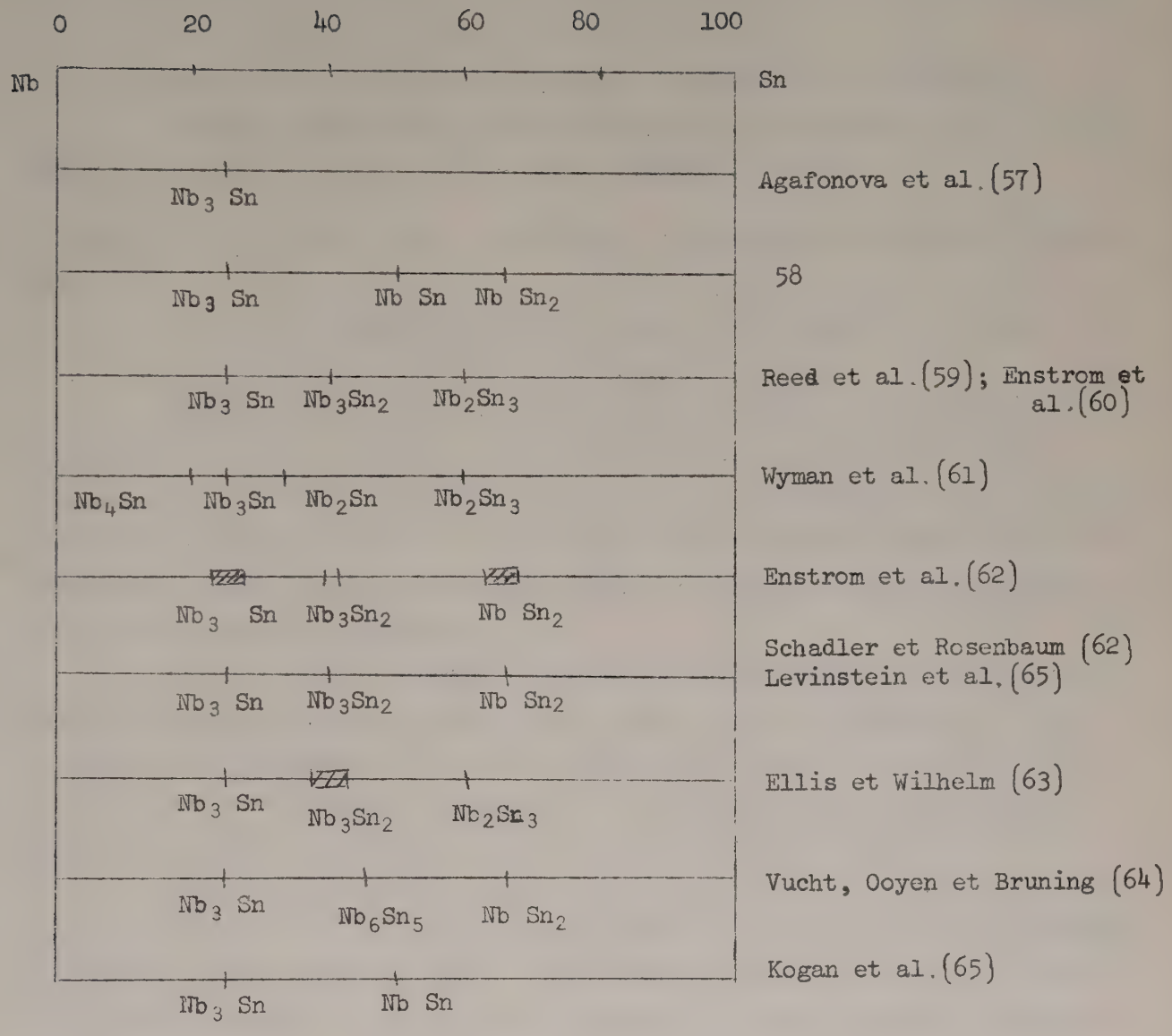
A - La métallurgie de Nb_3Sn

1°/ - Les diagrammes d'équilibre

Ce composé a été découvert et testé en supraconductivité par MATTHIAS et al.(56). Ces auteurs préparaient Nb_3Sn en chauffant à 1200°C le mélange en quantité stoechiométrique des deux métaux Nb et Sn à l'état de poudre, comprimés et scellés sous vide, au préalable, dans un tube de quartz.

Depuis, le système Nb - Sn a fait l'objet de très nombreuses recherches. On a alors découvert de nouveaux composés intermétalliques dont le nombre, la composition chimique et la structure cristallographique prêtent encore à contestation.

Le tableau (IV - 1) résume les résultats obtenus par les différents auteurs.



- Tableau IV-1 -

Tableau des composés découverts dans le système Nb-Sn

Les diagrammes d'équilibre du système Nb - Sn, donnés par les différents auteurs peuvent être groupés en deux catégories, suivant les domaines d'existence des composés Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 proposés.

a) - Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 sont stables jusqu'à la température ordinaire.

De tels diagrammes d'équilibre ont été proposés par VUCHT et al.(64), WYMAN et al.(61), ELLIS et al.(63) (Voir figures IV - 4).

b) - Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 ne sont plus stables au-dessous d'une certaine température.

De tels diagrammes ont été proposés par ENSTROM et al.(60), REED et al.(59), LEVINSTEIN et al.(65) (Voir figures IV - 5).

VUCHT et al.(64) ont chauffé à 750° C, pendant cinq semaines, un échantillon de Nb_3 Sn très pur. Les diagrammes aux rayons X obtenus sur l'échantillon ainsi préparé étaient identiques à ceux obtenus avec l'échantillon avant chauffage à 750° C ; cependant, ils ont observé quelques raies très faibles dont ils n'ont pu exactement établir l'origine et qu'ils attribuèrent à des produits de contamination.

VUCHT et al. supposent alors que le composé Nb_3 Sn, une fois formé, est stable même aux basses températures, alors que les diagrammes de REED et al.(59), et ENSTROM et al.(60 - 62) laissent prévoir qu'il devrait se décomposer. VUCHT et al.suggèrent alors que ce sont probablement des phénomènes de cinétique qui sont responsables des résultats de REED et ENSTROM.

SVECHNIKOV et al.(67) ont également effectué des analyses structurales aux rayons X sur des alliages contenant 16,9 à 37,5 % d'étain, chauffés 100 heures à 700, 800 et 1 000° C , 350 heures à 750° C, 35 heures à 1 400° C et 5 heures à 1 800° C. Leurs études ont montré que ces alliages contenaient soit exclusivement, soit de façon prédominante, le composé Nb_3 Sn. Ainsi, la conclusion de REED (59) et ENSTROM (62) n'est pas confirmée.

2°/ - Variation de la solubilité de Sn et Nb dans Nb_3 Sn et du paramètre de la maille

Cette étude a été effectuée par SVECHNIKOV et al.(67) qui montrent que la courbe de solubilité du niobium dans Nb_3 Sn est monotone, tandis que la courbe de solubilité de l'étain dans Nb_3 Sn présente une inflexion à 900° C (voir figure IV-6). Le point d'inflexion a pour coordonnées : 32 at % d'étain, 900° C.

.../.

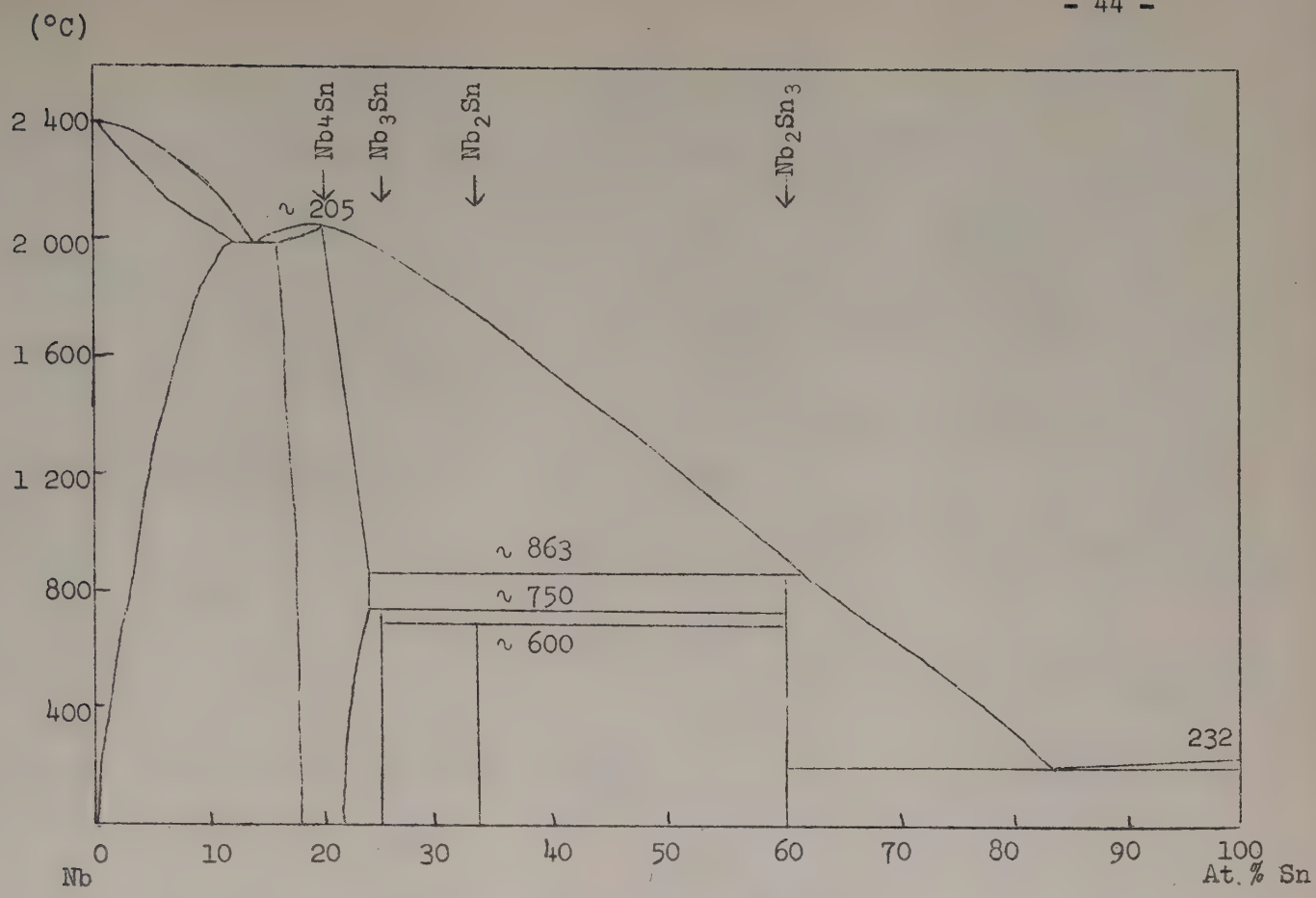
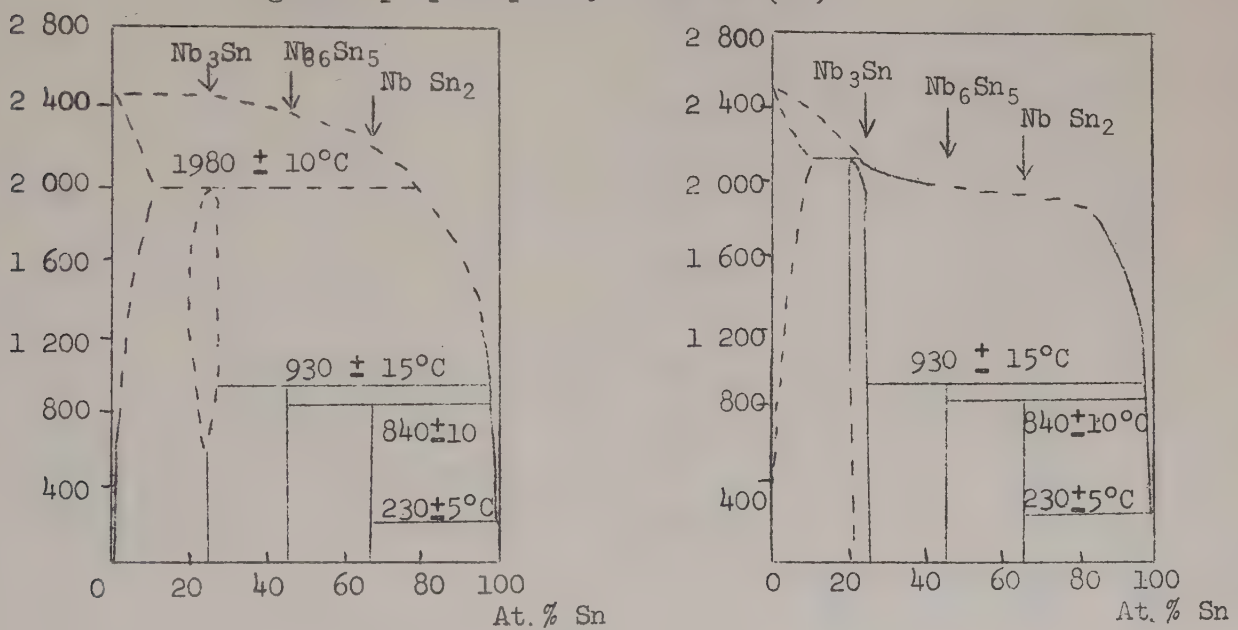


Diagramme proposé par Wyman et al. (61)

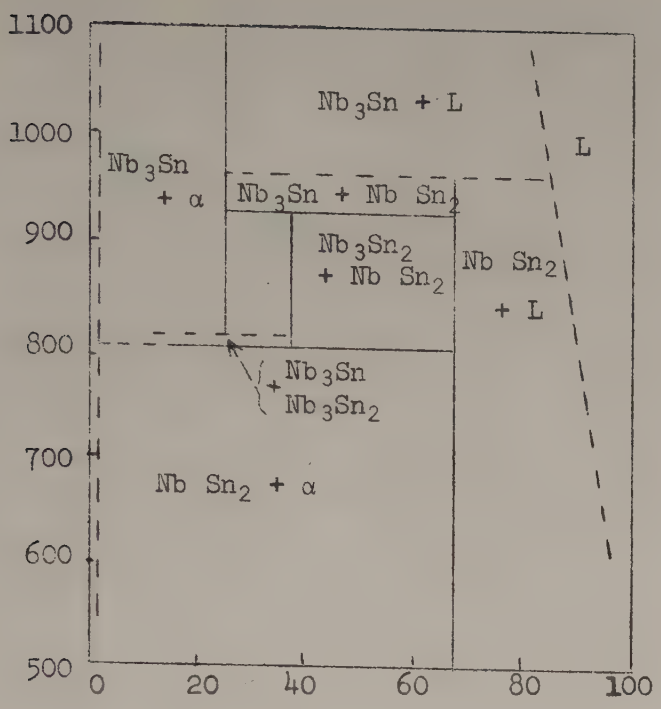


Diagrammes proposés par Vucht et al. (64)

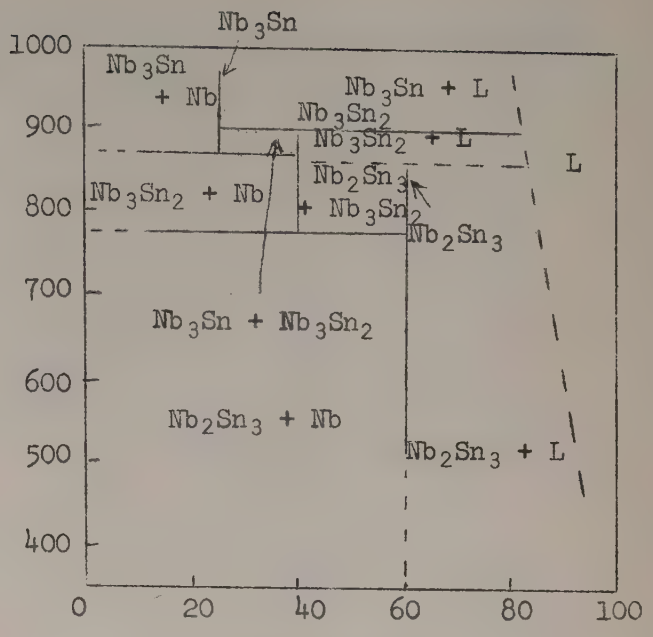
- Figure IV-4 -

Divers diagrammes d'équilibre du système Nb - Sn dans lesquels Nb_3Sn et Nb_6Sn_5 sont stables jusqu'à la température ordinaire

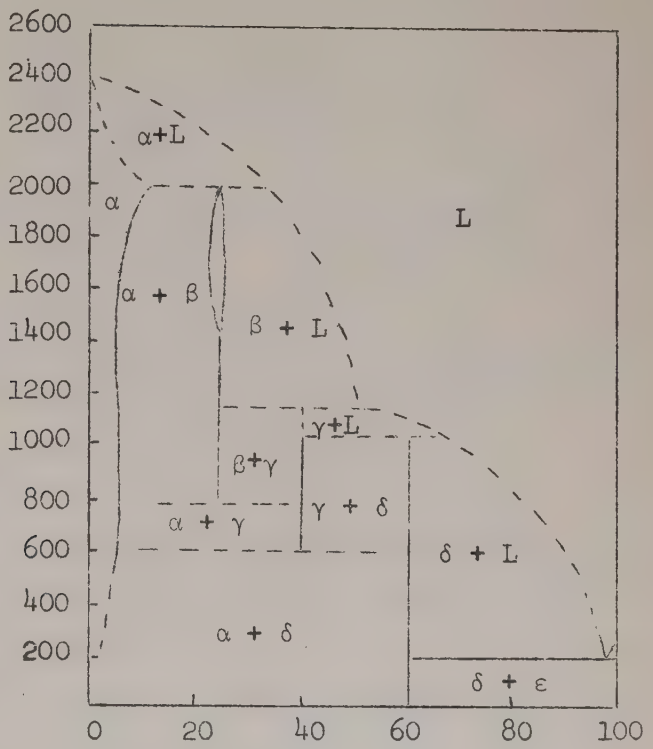
.../.



Levinstein et al. (65)



Reed et al. (59)



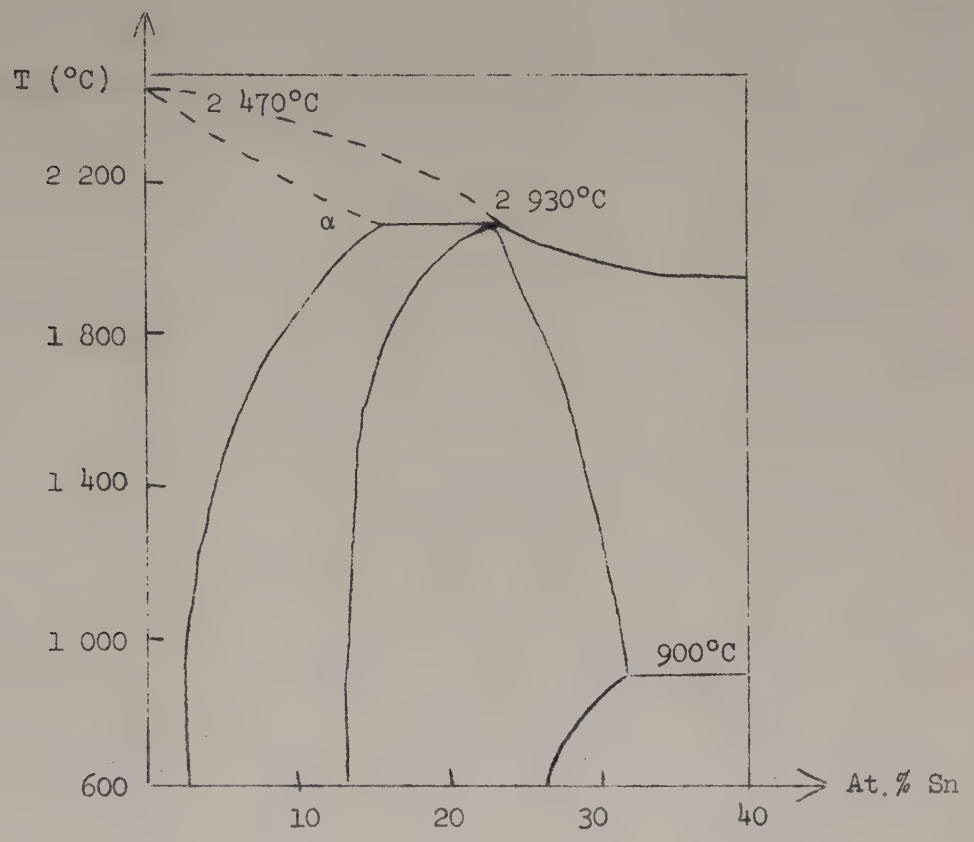
Enstrom et al. (60)

- Figure IV-5 -

Divers diagrammes d'équilibre du système Nb-Sn dans lesquels Nb_3Sn et Nb_6Sn_5 ne sont plus stables au-dessous d'une certaine température

./...

SVECHNIKOV et al.ont également tracé la courbe reliant le paramètre du réseau de Nb_3 Sn à la composition en at % de Sn



- Figure IV-6 -

Diagramme d'équilibre partiel du système Nb-Sn proposé par Svechnikov (67)

B - La supraconductivité de Nb_3 Sn

1°/ - MATTHIAS et al.(56) ont mesuré, pour la première fois, la température de transition de Nb_3 Sn (T_c = 18,05°K). C'est le composé binaire qui présente la plus haute température critique.

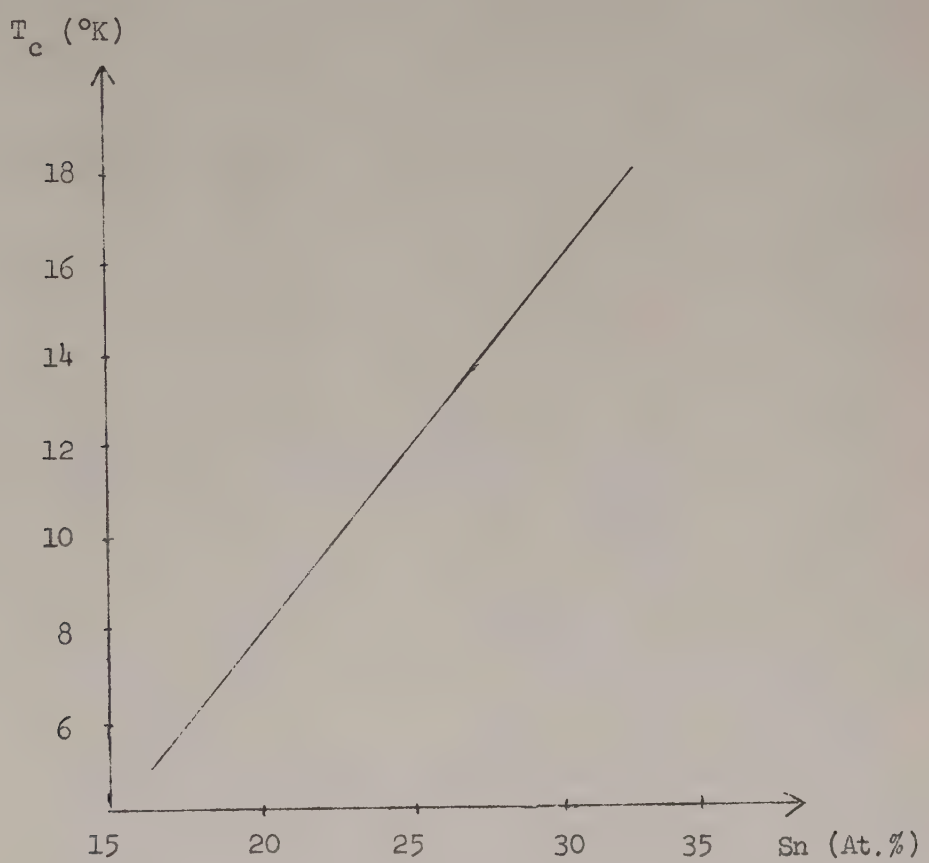
2°/ - Depuis que KUNZLER a montré, en 1961, la possibilité de l'emploi de Nb_3 Sn dans la production des champs magnetiques élevés, de très nombreux travaux ont été effectués sur ce composé. Cependant, les résultats de ces travaux sur l'équilibre des phases du système Nb - Sn n'expliquent pas la détérioration des propriétés supraconductrices lorsque la température du traitement thermique est supérieure à 900 - 1 000 ° C

.../.

./...

Dans ce but, les auteurs (68 - 69 - 59 - 67 - 70) ont tenté d'expliquer l'instabilité des propriétés supraconductrices de Nb_3 Sn par des variations de la densité des dislocations (69) , par la variation de la concentration des lacunes (70), par un désordre des atomes dans la structure Nb_3 Sn (68), par la variation de la solubilité de l'étain dans Nb_3 Sn (67), etc...

SVECHNIKOV et al.(67) ont donné la courbe de variation de T_c avec la concentration en at % Sn (Voir Figure IV - 7).



- Figure IV-7 -

Variation de T_c en fonction de la concentration en At.% Sn

- DEUXIEME PARTIE -

-:-:-:-:-:-:-

METHODES EXPERIMENTALES

- C H A P I T R E V -

-:-:-:-:-

GENERALITES sur les PROCEDES d'OBTENTION de FILS SUPRACONDUCTEURS CONSTITUES par $Nb_3 Sn$

Les composés intermétalliques $Nb_3 Sn$ et $V_3 Ga$ présentent les meilleures propriétés supraconductrices connues jusqu'à ce jour. Mais malheureusement, ces composés sont extrêmement cassants, ce qui exclut toute possibilité d'étirage à froid. Il s'avère donc difficile de les préparer sous forme de fils homogènes de grande longueur. La bibliographie mentionne cependant la préparation de fils constitués par ces matériaux cassants. Les techniques d'obtention de fils de $Nb_3 Sn$ peuvent être classées selon deux procédés généraux :

- le procédé de KUNZLER utilisant comme point de départ un tube de niobium dont l'âme est garnie du mélange stoéchiométrique (3 parties de niobium plus une partie d'étain) ;

- le procédé utilisant comme point de départ un support souple sur lequel on forme un dépôt très mince de $Nb_3 Sn$.

.../.

I - FILS de KUNZLER (74 - 75)

KUNZLER (1961) a montré la possibilité, pour certains matériaux, de demeurer supraconducteurs dans des champs magnétiques intenses, tout en transportant des courants très élevés. Cette découverte fut à la base de la production de champs importants à l'aide de bobines supraconductrices.

1°/ - Préparation du fil avant traitement thermique

KUNZLER préparait les fils de $Nb_3 Sn$ en partant d'un tube de niobium fermé à l'une de ses extrémités. A l'intérieur du tube, il introduisait un mélange de niobium et d'étain en poudre dans les proportions 3 : 1, qu'il comprimait. L'extrémité libre du tube était alors fermée. KUNZLER étirait alors le tube de niobium pour l'amener à un diamètre extérieur de 3,8 mm.

Afin de faciliter l'opération d'étirage du tube, certains auteurs ont recouvert le niobium d'une enveloppe de cuivre (76) ou de monel (77) ; cela permet en outre d'obtenir des fils d'un diamètre inférieur ($\phi_{ext} \simeq 0{,}30$ mm).

On donne alors au fil ainsi obtenu, la forme désirée définitive.

2°/ - Traitement thermique

BUEHLER et al. (77) ont étudié la variation de la densité de courant transporté par de tels fils, en fonction de la température et de la durée du chauffage. Ils ont constaté que les meilleurs résultats étaient obtenus pour un traitement thermique de 16 heures vers 1 000° C.

3°/ - Critiques du procédé

Ce procédé est long à mettre en oeuvre. De plus, le fil obtenu après traitement étant cassant, il est nécessaire de lui donner auparavant la forme définitive. Enfin, si un défaut se manifeste après réalisation du bobinage, il est impossible de le récupérer, ne fut-ce que partiellement.

II - PROCEDES CONSISTANT en la FORMATION d'une COUCHE MINCE de $Nb_3 Sn$ sur une AME MALLEABLE

Afin d'obtenir un conducteur souple et bobinable, on dépose une couche mince, de l'ordre de quelques microns, sur un support malléable.

Le support joue un rôle important. En effet, pour avoir un dépôt de $Nb_3 Sn$ très adhérent et pour limiter au maximum les tensions internes dans celui-ci, il est nécessaire d'utiliser un support dont le coefficient de dilatation thermique est très voisin de celui de $Nb_3 Sn$ ($9{,}8 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}) (78).

.../.

On peut classer les procédés d'obtention de la couche de Nb_3 Sn en trois groupes :

1°/ - Procédé chimique

a) - HANAK et al.(78) utilisent la réduction par l'hydrogène du mélange des chlorures de niobium Nb Cl_5 et d'étain Sn Cl_2 envoyés, en proportions convenables, sur un support chauffé entre 900 et 1 200°C.

b) - BANUS et al.(79) utilisent l'étain sous forme d'hydrure stannique (Sn H_4) qu'ils envoient sur un fil de niobium chauffé. Au contact de ce dernier, l'hydrure se décompose et l'étain formé réagit avec le niobium pour donner Nb_3 Sn.

2°/ - Procédé utilisant l'évaporation simultanée des deux métaux

NEUGEBAUER (73) évapore sur un substrat, le niobium et l'étain, en proportion stoéchiométrique. Il effectue ensuite un traitement thermique à 900° C.

3°/ - Procédé utilisant la diffusion de l'étain sur un support en niobium

SAUR et al.(80-81-82-83-84) ont très largement contribué au développement de cette méthode.

L'étain est déposé sur le fil, soit par immersion du niobium dans un bain fondu, soit par évaporation. Un traitement thermique permet la diffusion de l'étain dans le niobium.

- C H A P I T R E V I -

-:-:-:-

ELABORATION des COUCHES (Nb-Sn)

OBTENUES par DIFFUSION de l'ETAIN DEPOSE en PHASE VAPEUR

sur un FIL SUPPORT de NIOBIUM

I - PRINCIPE de l'ELABORATION des COUCHES de DIFFUSION Nb-Sn

Grâce à un traitement thermique, on fait diffuser de l'étain que l'on a préalablement déposé sur un fil support de niobium

II - REALISATION

L'obtention des couches de diffusion s'effectue en trois étapes :

1°/ - Préparation de la surface du fil

Nous utilisons un fil de niobium de 0,20 mm de diamètre auquel nous donnons la forme définitive d'une épingle à cheveux. Ainsi, après l'obtention de la couche de diffusion, l'échantillon pourra être testé directement en supraconductivité, sans avoir à le couder, ce qui évite de briser la couche de diffusion, fragile et cassante (Nb - Sn).

.../.

Le fil, nettoyé préalablement à l'acétone, puis séché, est alors relié à deux amenées de courant situées à l'intérieur de la cloche d'un évaporateur "SEAVOM".

Le fil est tout d'abord dégazé en vide primaire, sous tension élevée, par bombardement ionique, pendant un quart d'heure.

Cette opération de dégazage est complétée par un chauffage du fil pendant une heure et demie, sous un vide de 10^{-6} mm de mercure

2°/ - Formation d'un dépôt d'étain

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, nous avons placé l'échantillon verticalement au-dessus d'un creuset de tantale contenant l'étain à évaporer. La distance du creuset à la boucle du fil est la même dans tous nos essais. De plus, la quantité d'étain placée dans le creuset est identique pour chaque essai. Enfin, la température du creuset de tantale est fixée dans tous les cas à 1 200°C.

On dépose alors, sous vide, de l'étain sur le fil de niobium. La durée totale de l'évaporation est fixée dans tous les cas à 90 minutes. On effectue 9 évaporations successives de 5 minutes, espacées par des chauffages du fil durant 5 minutes, suivis de trempe sous vide.

3°/ - Diffusion de l'étain

Le fil est alors chauffé par effet Joule sous un vide de 10^{-6} mm de mercure pendant une durée totale de 10 heures. On peut régler sa température en agissant, de l'extérieur, sur l'intensité du courant électrique qui le traverse.

La température du fil est maximale au début du chauffage, puis diminue lentement, pendant 3 heures environ, pour atteindre un palier. La durée du chauffage à ce palier est de 7 heures.

Lorsque le traitement thermique est terminé, on coupe le courant qui alimente le fil à chauffer. Ce dernier se refroidit en moins de 2 secondes : on réalise ainsi une trempe du fil sous vide.

La lecture des températures s'effectue à l'aide d'un pyromètre optique calibré. Nous avons prévu , à l'intérieur de l'évaporateur, un dispositif tournant permettant d'éviter au maximum le dépôt d'étain sur la paroi en verre de la cloche. La partie de ce dispositif en contact avec la paroi interne de la

.../.

cloche, est munie d'un tampon abrasif . La rotation de l'ensemble permet alors d'éliminer toute trace d'étain déposé à l'endroit par lequel se fait la visée au pyromètre optique.

III - CRITIQUE de la METHODE

A - Inconvénients

1) Les parties du fil en contact avec les amenées de courant ne sont pas à la même température que le reste de l'échantillon, ce qui peut entraîner des hétérogénéités sur le fil obtenu.

On remédie à cet inconvénient en utilisant un fil suffisamment long, dont les extrémités seront éliminées.

2) La température du fil alimenté sous une tension constante diminue tout d'abord avec la durée du traitement thermique, puis se stabilise. Si l'on veut opérer à température constante ; il est donc nécessaire de réajuster très souvent la température du fil.

3) Une bonne reproductibilité des évaporations nécessite beaucoup de soins :

- la distance du creuset à la boucle du fil doit être la même dans chaque manipulation ;
- la température du creuset de tantale contenant toujours, au début de chaque évaporation, la même quantité d'étain, doit être la même pour chaque essai, la durée de l'évaporation étant fixée à 1 h 30.

4) La perte par vaporisation de l'étain déposé sur le fil support de niobium au cours du chauffage de celui-ci, necessite plusieurs évaporations successives de 5 minutes chacune.

B - Avantages

1) La préparation de la surface du fil est très bonne car on effectue un dégazage par bombardement ionique, suivi d'un chauffage sous un vide de 10^{-6} mm de mercure.

Ceci est très important, car la formation ultérieure de la couche de diffusion serait gênée par les impuretés qui créeraient des discontinuités dans la pellicule Nb - Sn, abaissant ainsi de façon notable l'intensité critique.

.../.

2) L'adhérence de la couche de diffusion Nb - Sn au fil support de niobium est excellente.

3) La méthode est très facile à mettre en oeuvre.

4) Il y a possibilité d'envisager l'obtention de tels fils en continu.

5) La dépense en énergie électrique pour le chauffage du fil est très faible.

6) La couche de diffusion obtenue étant très fine, cette dernière possède donc une bonne élasticité, ce qui confère au fil une grande souplesse. Il est donc possible d'enrouler le fil sous forme de solénoïde après traitement thermique.

- C H A P I T R E V I I -

-:-:-:-:-

PREPARATION des COUCHES de DIFFUSION Nb - Sn

OBTENUES par CHAUFFAGE d'un TUBE de NIOBIUM GARNI d'ETAIN

La méthode de détermination des diagrammes d'équilibre par diffusion à l'état solide présente un grand intérêt si les concentrations mesurées à l'aplomb des limites des discontinuités des courbes c (x) correspondent bien à l'équilibre thermique. En effet, elle présente l'avantage de n'utiliser que des métaux purs et ne nécessite pas la préparation de nombreux alliages. Elle est donc particulièrement intéressante dans le cas où cette préparation est rendue difficile par la valeur élevée des points de fusion des métaux, et plus spécialement lorsque les deux métaux ont des tensions de vapeur très différentes, comme dans le cas présent. Cette méthode présente aussi un grand intérêt dans le cas où il est difficile d'éviter la pollution des alliages par l'oxygène ou par les huiles utilisées dans les groupes à vide.

.../.

Dans le cas présent, l'étude des couches de diffusion nous permettra de préciser les domaines d'existence des composés Nb Sn_2, Nb_6 Sn_5 et Nb_3 Sn pour lesquels les résultats donnés dans la littérature sont contradictoires. Cette étude nous permettra également de déterminer les conditions dans lesquelles le composé Nb_3 Sn se forme aux températures inférieures à 800° C.

I - TECHNIQUE de PREPARATION des COUCHES de DIFFUSION

A - Principe

Le but de cette technique est de réaliser un contact intime entre les deux métaux.

La plus grande difficulté consiste à éviter la présence d'une couche d'impuretés (d'oxyde par exemple) entre ces deux métaux. En effet, la diffusion est en général beaucoup plus lente à l'intérieur d'un oxyde que dans le métal correspondant. On peut donc penser que la couche d'oxyde jouera le rôle d'une barrière pratiquement imperméable aux atomes métalliques condidérés. Ainsi, pour réaliser un contact intime entre les deux métaux, on pourra soit détruire la couche d'oxyde jouant le rôle de barrière, soit la briser. Dans la plupart des cas, il est plus simple pratiquement de briser la couche d'oxyde.

B - Réalisation

Nous utilisons un tube de niobium d'environ 20 cm de longueur, de 6 mm de diamètre extérieur et de 3 mm de diamètre intérieur.

Afin d'éliminer au maximum la couche d'oxyde formée à l'intérieur du tube, on immerge ce dernier dans un bain de décapage constitué par une solution à 20 % d'acide fluorhydrique, à 40 % d'acide nitrique et à 40 % d'acide sulfurique.

Le tube est ensuite soigneusement rincé et séché. On ferme l'une de ses extrémités à l'aide d'un petit cylindre de niobium. On introduit alors l'étain en poudre que l'on comprime. L'extrémité libre est à son tour fermée comme précédemment.

La section du tube est alors réduite en forme de rectangle de (0,69 x 0,92) mm^2 par passages successifs dans le jeu de cannelures d'un ensemble de deux cylindres d'un laminoir [illegible]. Cette déformation mécanique permet de briser la couche d'oxyde de niobium qui peut subsister à l'interface du couple Nb-Sn.

.../.

II - TRAITEMENT THERMIQUE des COUPLES ainsi PREPARES

A - Dispositif expérimental

1°/ - Le sas

Nous disposons d'un four où le vide peut atteindre 10^{-5} mm de mercure. L'introduction des échantillons et leur extraction du four en cours de fonctionnement a nécessité l'aménagement d'un sas à la partie supérieure de l'enceinte de chauffage.

Description du sas (Voir figure VII - 1)

La partie inférieure du sas est constituée par une "vanne papillon" qui, lorsqu'elle est ouverte, permet le passage des échantillons, et par une vanne d'entrée d'air.

La partie supérieure du sas est fermée par un couvercle muni d'un disque de quartz. Des joints toriques assurent l'étanchéité à un vide secondaire.

Nous avons aménagé, dans le corps du sas, un passage tournant, étanche au vide, permettant d'actionner de l'extérieur une poulie sur laquelle s'enroule le fil de niobium qui supporte l'échantillon.

2°/ - Aménagement du couvercle de la partie chauffante du four

Nous avons réalisé un couvercle en acier inoxydable, muni à sa partie inférieure d'un ensemble d'écrans thermiques. Nous avons pratiqué, au centre de ce couvercle, un trou circulaire de 2 cm de diamètre par lequel nous pouvons introduire l'échantillon ou l'extraire de la partie chauffante du four

Un petit trou de 3 mm de diamètre, percé obliquement dans ce couvercle, permet la visée au pyromètre optique de la température de l'échantillon.

3°/ - Fonctionnement du dispositif

a) Introduction de l'échantillon dans le four

On ferme le couvercle d'ouverture et la vanne d'entrée d'air. On ouvre la vanne papillon. On établit un vide secondaire dans l'enceinte du four et dans le sas. On se place à la température désirée que l'on mesure à l'aide d'un thermocouple ATE - BTE et d'un pyromètre optique.

On dévide alors le fil de niobium enroulé sur la poulie. L'échantillon descend en passant par le trou pratiqué dans le couvercle du bloc de chauffage et pénètre à l'intérieur de l'espace de chauffe.

.../.

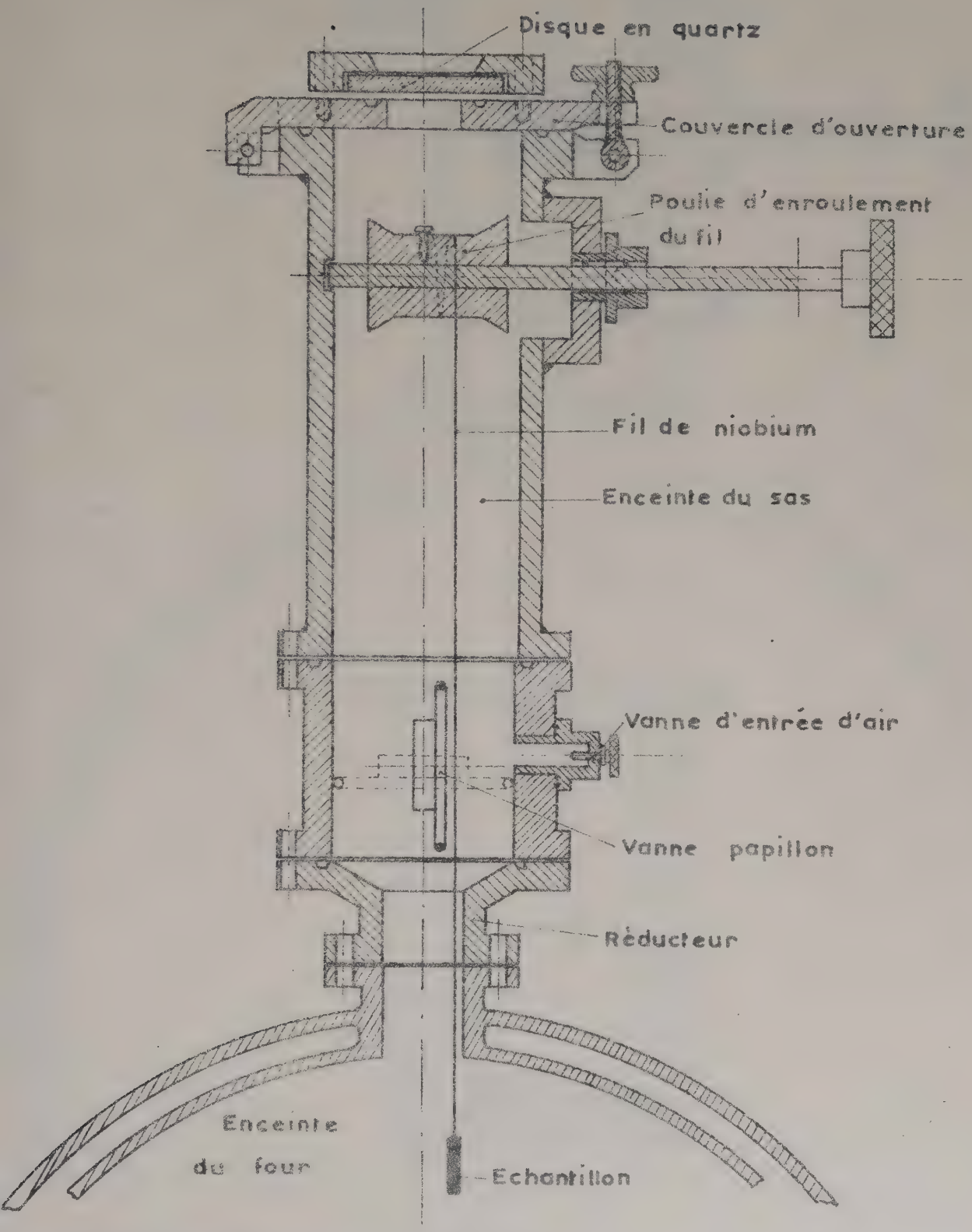


Fig. VII-1: Dispositif de trempe pour échantillons

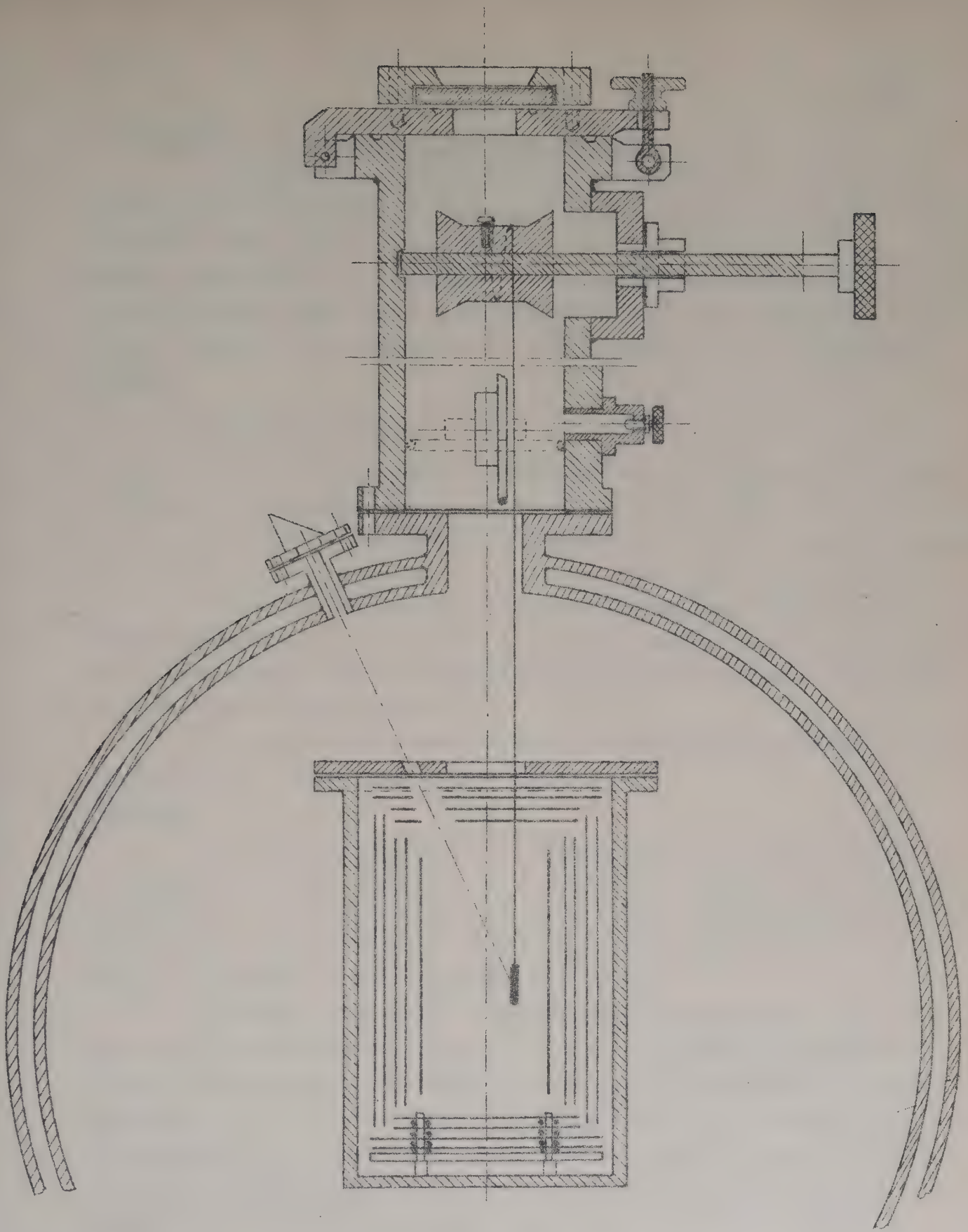


Fig. VII-1 bis: Enceinte du four et dispositif de trempe

b) Extraction de l'échantillon en vue de la trempe

On enroule très rapidement le fil de niobium sur la poulie, la fenêtre de quartz permettant de suivre cette opération. On ferme la vanne papillon et on laisse entrer l'air dans le sas. On ouvre alors le couvercle, on saisit l'échantillon et on le plonge très vite dans le bain de trempe. L'intervalle de temps pendant lequel l'échantillon est sorti de l'enceinte de chauffage du four pour être immergé dans le bain de trempe est de 10 secondes environ.

B - Traitement thermique

La durée des traitements thermiques varie de 5 minutes à 310 heures. Le domaine de température choisi s'étend de 427° C à 1 000° C.

Le thermocouple ATE - BTE est disposé au centre le l'espace de chauffage. La précision obtenue dans la mesure des températures est de $\pm$ 0,75 % .

L'échantillon, en forme d'épingle à cheveux dont chaque branche mesure environ 12 cm, est introduit dans le four lorsque celui-ci est stabilisé à la température choisie. L'échantillon atteint la température d'équilibre du four en moins d'une minute.

A la fin du traitement thermique, l'échantillon est rapidement extrait du four et trempé dans l'azote liquide.

Remarque :

Les échantillons ne sont pas scellés dans des tubes de quartz, afin d'augmenter la vitesse d'atteinte de la température d'équilibre lors de l'introduction du tube de niobium garni d'étain, dans la partie chauffage du four. De même, au cours de la trempe, l'échantillon est en contact direct avec le bain, ce qui permet un refroidissement plus rapide.

Cependant cette méthode peut présenter un inconvénient : si l'on ne prend pas de dispositions spéciales, il y a toujours une perte importante d'étain par vaporisation. On remédie en partie à cet inconvénient en laissant dépasser le tube de niobium hors de la propre enceinte de chauffage, par l'orifice pratiqué dans le couvercle. L'étain fond localement à la partie supérieure du tube de niobium et constitue alors un bouchon qui évite au maximum la vaporisation du métal situé au-dessous, et qui est porté à haute température.

.../.

./...

III - ETUDE des ECHANTILLONS au MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE

Malgré les précautions que nous prenons, il y a toujours une partie de l'étain qui se vaporise hors du tube de niobium.

Nous effectuons une série de coupes transversales du tube dont nous ne conservons que les parties contenant de l'étain en excès. Chaque partie du tube est alors enrobée dans une résine. La section est polie tout d'abord sur papier au carbure de silicium, jusqu'à une grosseur de 600, puis sur des disques de feutre imprégnés de pâtes diamantées. Une oxydation anodique (voir chapitre XI) de la section de l'échantillon permet d'identifier, par observation au microscope métallographique, les phases présentes dans les couches de diffusion. La mesure de l'épaisseur de la couche de Nb - Sn permettra d'étudier la cinétique de croissance de cette phase (voir chapitre XVI).

- C H A P I T R E V I I I -

-:-:-:-:-

PREPARATION de FILS de $Nb_3 Sn$ (ou $Nb\ Sn_{1-x}\ Me_x$)

à PARTIR de TUBES de NIOBIUM

Nous nous proposons d'élaborer des fils de $Nb_3 Sn$ et $Nb_3 Sn_{1-x} Me_x$ selon le procédé de KUNZLER que nous avons exposé au chapitre V. Nous allons décrire dans ce chapitre la méthode que nous avons employée.

I - TRAVAIL du TUBE avant le TRAITEMENT THERMIQUE

Nous disposons d'un tube de niobium de 6 mm de diamètre extérieur et de 3,5 mm de diamètre intérieur. La pellicule d'oxyde de niobium formée à l'intérieur du tube lors de son tréfilage, est éliminée par attaque chimique à l'aide d'un bain contenant, en volume, 20 % HF, 40 % $H\ NO_3$ et 40 % $H_2\ SO_4$. L'une des extrémités du tube est fermée à l'aide d'une tige cylindrique de niobium. Nous introduisons alors dans le tube le mélange, en proportion stoechiométrique (3 Nb , 1 Sn) ou (3 Nb, $_{1-x}$Sn, $_x$Me) des métaux en poudre que nous comprimons. L'extrémité libre est ensuite fermée par une autre tige cylindrique de niobium.

.../.

Le tube est alors réduit par passage dans le jeu de cannelures d'un laminoir jusqu'à un diamètre de 1,2 mm. Ce dernier est alors oxydé anodiquement en suface. L'oxyde formé sert de lubrifiant lors de l'opération suivante de tréfilage : le tube passe à travers une série de filières (en carbure de tungstène ϕ = 1,09, 0,98, 0,87, 0,78 mm, puis en diamant ϕ = 0,70, 0,62mm. Entre chaque passage, dans les filières, il est nécessaire de réoxyder la surface du tube.

Au-dessous d'un diamètre de 0,62 mm, l'étirage du fil devient impossible, l'épaisseur de la paroi du tube étant trop faible pour résister à la traction nécessaire au tréfilage.

On poursuit alors la réduction du diamètre du tube par attaque chimique dans un bain contenant en volume 20 % HF, 40 % H NO_3 et 40 % H_2 SO_4. On parvient ainsi à obtenir un fil de 0,45 mm de diamètre extérieur.

II - TRAITEMENT THERMIQUE

Le fil ainsi obtenu est coupé en petites longueurs de 30 cm. Chaque morceau, mis en forme d'épingle à cheveux est placé dans un tube de quartz non scellé, les extrémités du fil dépassant d'environ 3 cm du tube. L'ensemble est ensuite introduit dans l'enceinte de chauffage du four. La longueur du tube de quartz est telle que ce dernier émerge de l'enceinte de chauffage d'environ 2 cm. Ainsi les extrémités du fil ne sont pas portées à haute température. L'étain fond localement en constituant un bouchon qui empêche la perte par vaporisation des métaux volatils (Sn ou Me) portés à température élevée dans l'enceinte de chauffage du four. La concentration en métaux volatils demeure donc inchangée au cours du chauffage.

La température et la durée du traitement thermique sont variables selon les cas :

- pour $Nb_3 Sn$: θ = 975° C pendant 16 heures

- pour $Nb_3 Sn_{0,95} Pb_{0,15}$: θ = 1185° C pendant 6 heures.

Les échantillons ainsi obtenus, sont soumis à des contrôles métallurgiques (rayons X, microscope métallographique) et à des mesures de supraconductivité (T_c, H_c, I_c) (Voir chapitres suivants).

- C H A P I T R E I X -

-:-:-:-:-:-:-:-:-

PREPARATION DES ECHANTILLONS MASSIFS

Le four dont nous disposons nous permet d'atteindre une température de 2000° C sous un vide de 10^{-5} mm de mercure.

La difficulté de préparation des composés intermétalliques que nous nous proposons d'obtenir, réside surtout dans la valeur élevée des points de fusion des métaux et dans la très grande différence de leur tension de vapeur. Aussi avons-nous choisi d'opérer par frittage : les métaux , à l'état de poudre très fine, sont mélangés intimement en proportion convenable, comprimés et chauffés sous vide.

./...

- PROCEDE GENERAL de PREPARATION des ECHANTILLONS MASSIFS SCELLES sous VIDE dans un TUBE de QUARTZ

Le mode général d'obtention de tous ces échantillons est le même. Seules la température et la durée du traitement thermique varient d'un échantillon à l'autre.

Le processus se déroule en trois étapes :

- compression des métaux en poudre sous forme de cylindre
- scellement sous vide du cylindre obtenu dans un tube de quartz
- traitement thermique

A - Compression des métaux en poudre

1°/- On pèse les métaux très purs, à l'état de poudre, en proportion convenable.

2°/ - Ces derniers sont ensuite intimement mélangés.

3°/ - On comprime alors le mélange dans un moule Paul Weber sous une pression de 25 tonnes/cm^2. Nous obtenons alors un petit barreau cylindrique de 0,5 cm de diamètre et d'environ 1 cm de hauteur.

B - Scellement sous vide des échantillons dans un tube de quartz

1°/ - But

Pour des températures de chauffage inférieures ou égales à 1 250° C, il est très commode de placer les échantillons dans un tube de quartz. On limite ainsi la perte par vaporisation du métal le plus volatil à la température de chauffage choisie.

2°/ - Realisation

On utilise un tube de quartz que l'on ferme à l'une de ses extrémités. On introduit l'échantillon comprimé et on relie le tube à un groupe de pompage par l'intermédiaire d'un tuyau en caoutchouc. Tout en effectuant un vide dynamique dans le tube, on chauffe celui-ci à l'aide d'un chalumeau propane-oxygène. Lorsque le tube est ramolli, on l'étire tout en continuant de chauffer. L'extrémité libre est alors refermée et l'échantillon est scellé sous vide.

.../.

Si l'on veut opérer à des températures supérieures à 1 250°C, on peut utiliser un tube de quartz d'une épaisseur superieure. Par exemple, vers 1 350°C, nous avons utilisé un tube de 12 mm de diamètre extérieur et de 6 mm de diamètre intérieur. Il ne faut pas dépasser une température de 1 400°C car le quartz se ramollit beaucoup trop et se déforme dangereusement.

Pour des températures de chauffage supérieures à 1 400° C, on peut réduire la perte en métal volatil par admission d'un gaz inerte dans le four, en l'occurrence de l'hélium.

C - Traitement thermique

1°/ - Dispositif expérimental

a) Le sas

Afin d'introduire un échantillon ou de le sortir du four en cours de fonctionnement, nous avons aménagé un sas à la partie supérieure de l'enceinte de chauffage (voir description chapitre VII, paragraphe VII - 2A et schéma figure VII - 1).

Ce dispositif nous permet d'introduire l'échantillon dans le four lorsque celui-ci est stabilisé à la température choisie.

A la fin du traitement thermique, ce dispositif nous permet également d'extraire rapidement l'échantillon du four afin d'effectuer une trempe.

b) Mesure des températures

- Jusqu'à 1 000° C

La mesure des températures inférieures à 1 000° C est effectuée à l'aide d'un thermo-couple BTE/ATE. La précision obtenue est de $\pm$ 0,75 % .

Le thermo-couple est disposé au milieu de l'enceinte de chauffage et non contre la résistance.

- Au-delà de 1 000° C

La lecture des températures est faite à l'aide d'un pyromètre JOBIN et YVON étalonné. La visée de la température s'effectue à travers un hublot protégé par un jeu de 6 verres, disposés au-dessous de lui, sur un disque pouvant être actionné de l'extérieur par un levier. Un ensemble de brosses métalliques permet d'enlever les métaux déposés sur ces verres au cours du chauffage. Un prisme à réflexion totale renvoie le faisceau lumineux sur le pyromètre.

.../.

Nous avons effectué la correction d'absorption du rayonnement par les verres et le prisme de 850° C à 1 000° C, en comparant la température mesurée au thermocouple ATE/BTE à celle lue sur le pyromètre. Au-delà de 1 100° C, nous avons corrigé l'absorption par le prisme en faisant des visées de température avec et sans le prisme. Nous avons corrigé l'absorption par le hublot en interposant au cours de la visée un second hublot analogue.

2°/ - Le traitement thermique

La durée et la température de chauffage sont très variables d'un échantillon à l'autre.

- C H A P I T R E X -

-:-:-:-:-

ETUDE des ECHANTILLONS aux RAYONS X

Nous avons utilisé principalement un diffractomètre équipé d'une chambre DEBYE - SCHERRER et, quelquefois, un diffractomètre à compteur proportionnel. Nous avons fixé à 4 heures les temps de pose pour l'enregistrement des diagrammes sur film. L'intensité dans le tube à rayons X est de 4,75 mA sous une tension de 40 kV. Le cuivre est utilisé dans tous les cas comme anticathode. Afin de supprimer au maximum la raie K_β, on interpose, sur le faisceau de rayons X, un filtre de nickel.

L'enregistrement des diagrammes sur film nous a permis d'identifier les phases présentes dans nos alliages en mesurant avec précision la position des raies. La comparaison de l'intensité des raies données par les mêmes phases peut nous permettre, dans une certaine mesure, de suivre la variation de la proportion d'une phase déterminée au cours des traitements thermiques des échantillons.

.../.

./...

I - IDENTIFICATION des PHASES PRESENTES dans nos ECHANTILLONS

1°/ - Mise en forme des échantillons étudiés par la méthode des poudres

Les échantillons que nous devons tester sont soit filiformes (diamètre : 0,20 mm), soit massifs.

Il faut réaliser deux conditions : les cristaux doivent être aussi fins que possible, et il est nécessaire de donner à l'échantillon la forme d'un bâtonnet de quelques dixièmes de mm de diamètre.

Dans le cas des échantillons filiformes, il n'y a donc aucune difficulté. Le fil est testé directement sous sa forme d'obtention.

Dans le cas des échantillons massifs, il est nécessaire de les réduire à l'état de poudre très fine, puis de les placer dans un tube en verre de LINDEMANN de 0,3 mm de diamètre.

2°/ - Etalonnage de la chambre DEBYE-SCHERRER

Etant donné le grand nombre d'échantillons que nous avions à tester, nous avons étalonné la chambre DEBYE - SCHERRER à l'aide de métaux ultra-purs (β Sn, Al, Nb, ...) dont les constantes réticulaires sont bien connues.

3°/ - Identification des phases

La comparaison des distances réticulaires que nous obtenons à celles données dans la littérature ou calculées nous a permis d'identifier les phases présentes dans nos alliages.

Dans le cas de l'enregistrement sur film des diagrammes d'alliages à structure cubique, nous avons déterminé dans certains cas le paramètre exact par la méthode d'extrapolation de BRADLY et JAY.

4°/ - Remarque

Dans le cas où la phase intéressante est en faible quantité, nous augmentons la puissance du faisceau de rayons X en enlevant la feuille de nickel qui absorbait une partie de la raie K_α et beaucoup de la raie K_β.

.../.

II - DETERMINATION APPROXIMATIVE de la PROPORTION d'une PHASE DONNEE dans DIVERS ECHANTILLONS

Choisissons l'exemple des couches de diffusion Nb - Sn obtenues en phase vapeur. En raison de la fragilité du composé Nb_3 Sn et de l'épaisseur très faible de la couche de diffusion (quelques microns), le polissage mécanique de la section des échantillons avant l'oxydation anodique est très délicat. L'observation au microscope métallographique en vue de déterminer la quantité de Nb_3 Sn présente est délicate car, au cours du polissage mécanique, il y a toujours une partie du film qui est arrachée.

Au contraire, l'étude aux rayons X des échantillons ne nécessite pas d'opérations intermédiaires. On enregistre sur film les diagrammes aux rayons X des fils que l'on vient de préparer.

La comparaison de l'intensité des raies données par Nb_3 Sn présent dans divers échantillons, chauffés à la même température, peut permettre de déterminer approximativement la proportion du composé présent dans la couche de diffusion.

Mais lorsque la température à laquelle les fils ont été chauffés est différente, l'intensité relative des raies données par Nb_3 Sn varie, tant et si bien que les résultats obtenus sont inférieurs aux précédents.

Remarque :

On peut considérer que la présence d'une phase dont la teneur est inférieure à 3 % n'est pas décelable.

- C H A P I T R E X I -

-:-:-:-

ETUDE des ECHANTILLONS au MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE

OXYDATION ANODIQUE des ALLIAGES Nb-Sn

L'étude métallographique des alliages niobium - étain a été beaucoup facilitée par l'emploi de la technique d'oxydation anodique suggérée par PICKLESIMER (46). Ce procédé est une adaptation de la méthode utilisée pour la première fois par PICKLESIMER dans l'étude des hydrures de zirconium. L'oxydation anodique communique des colorations distinctes aux différents microconstituants de l'alliage. Ces couleurs sont identiques pour chaque constituant d'un échantillon et reproductibles dans les mêmes conditions d'anodisation, mais peuvent varier considérablement lorsqu'on modifie ces dernières. Pour éviter toute confusion dans l'identification des phases, il est donc nécessaire de contrôler soigneusement l'anodisation.

.../.

I - PREPARATION de la SURFACE de l'ECHANTILLON à OXYDER ANODIQUEMENT

1°/ - Enrobage des échantillons

Nous enrobons nos échantillons (massifs ou filiformes), à l'aide d'une résine "Mecaprex KM" dont la température de polymérisation est de 50°C environ. Une telle température garantit ainsi une excellente stabilité de l'échantillon dont la structure ne subit aucun changement.

L'opération d'enrobage est simplifiée par l'emploi de godets de coulée dont les parois sont faites d'une bague de résine transparente du même type que "Mecaprex KM".

L'échantillon émerge d'environ 1 cm au-dessus du niveau de la résine dans le godet.

2°/ - Polissage

Nous effectuons le polissage sur un plateau tournant. Les échantillons sont pré-polis, sous un courant d'eau, à l'aide de disques dont les particules abrasives sont constituées par du carbure de silicium, jusqu'à une granulométrie de 600.

Le dégrossissage et le finissage sont effectués à l'aide de pâtes diamantées, jusqu'à une grosseur moyenne des grains de diamant de 0,1 µ.

II - TECHNIQUE de l'OXYDATION ANODIQUE

L'oxydation anodique de la surface polie de l'échantillon entraîne la formation d'une couche mince d'oxyde, de 0,01 µ environ d'épaisseur. Les couleurs qui apparaissent sont fonction de la tension d'anodisation et de la nature des phases présentes.

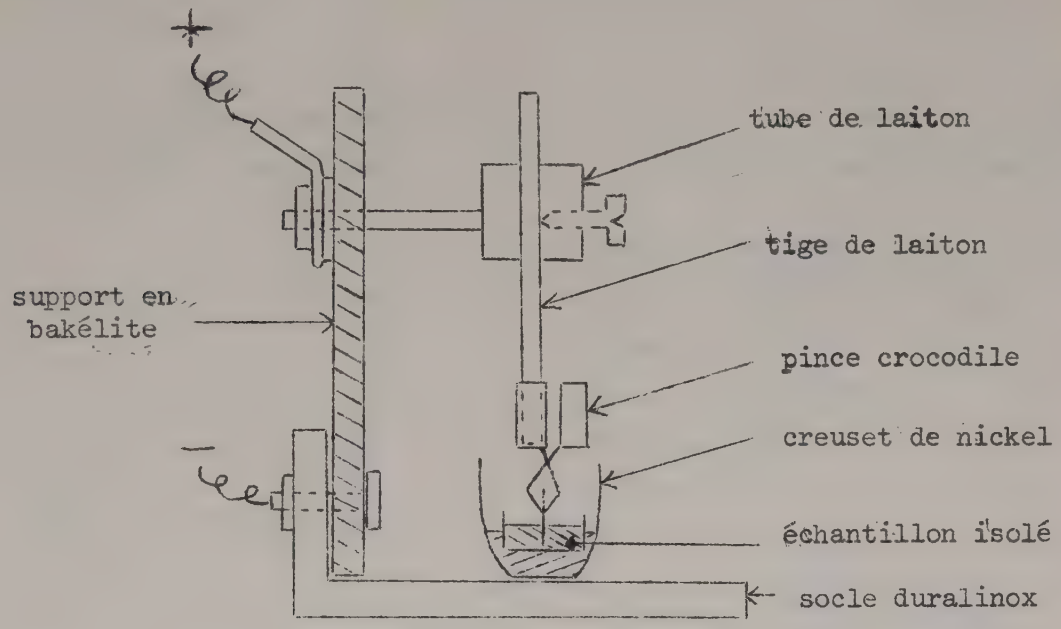
1°/ - Description du montage utilisé (voir figure IX - 1)

La source de courant continu est constituée par un ensemble de batteries montées en série donnant une tension de 40 volts. On ajuste la tension à la valeur désirée en montant en opposition un ensemble de petites batteries ou en plaçant en série un rhéostat.

Un creuset en nickel , contenant le bain d'électrolyte, est disposé sur une plaque en "duralinox" reliée au pôle négatif de la batterie.

.../.

L'échantillon peut être plongé ou ressorti de la solution grâce à un contact mobile (Figure XI - 2) constitué par une tige cylindrique verticale en laiton coulissant dans un tube également en laiton. La partie inférieure de cette tige est munie d'une pince crocodile qui assure le contact avec l'échantillon par simple pression. La partie porte-échantillon, réunie au pôle positif de la batterie, est solidaire du socle de "duralinox" supportant le creuset de nickel, par l'intermédiaire d'une plaque isolante en bakelite.



- Figure XI- 1 -

Dispositif d'oxydation anodique

Le creuset de nickel constitue ainsi la cathode, alors que l'échantillon est l'anode.

Le contact électrique entre le creuset de nickel et la plaque de "duralinox" peut être amélioré par une pellicule d'eau.

.../.

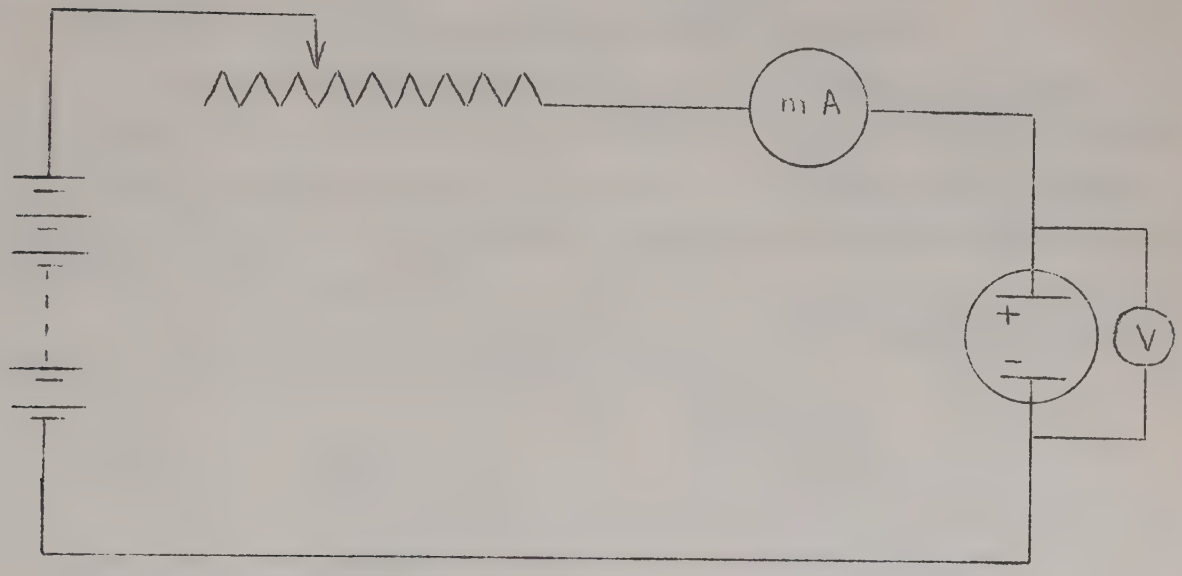
2°/ - Composition du bain d'oxydation anodique

La composition du bain utilisé par PICKLESENNER (46) dans l'étude des alliages à base de zirconium était la suivante :

- 20	ml	d'acide lactique à 85 %
- 10	ml	d'acide phosphorique
- 4	g	d'acide citrique
- 120	ml	d'alcool éthylique
- 70	ml	d'eau distillée
- 40	ml	de glycérine

Le bain d'oxydation anodique que nous avons choisi est identique à celui utilisé par WYMAN et al. (47). Sa composition est la suivante :

- 40	ml	d'acide lactique à 85 %
- 10	ml	d'acide phosphorique à 85 %
- 4	g	d'acide citrique
- 120	ml	d'alcool éthylique
- 70	ml	d'eau distillée
- 20	ml	de glycérine



- Figure XI-2 -

Montage utilisé pour l'anodisation des échantillons

3°/ - Choix de la tension d'anodisation

PICKLESIMER (48) et WYMAN et al.(47) utilisent des tensions d'anodisation de 28 à 30 volts et font varier la durée d'oxydation de 5 à 180 secondes.

RINDERER et al.(49) utilisent une tension comprise entre 25 et 35 volts pour des temps d'oxydation allant de 1 seconde à 20 minutes.

Nous avons effectué de nombreux essais au cours desquels nous faisions varier soit la valeur de la tension, soit la durée de l'anodisation, la distance fond du creuset - échantillon demeurant constante.

Un milliampèremètre branché sur le circuit nous permet de suivre le processus d'anodisation en observant la variation de l'intensité I. I décroît tout d'abord très rapidement, puis très lentement en fin d'oxydation pour se stabiliser pratiquement vers des valeurs comprises entre 0,10 et 0,40 mA dans le cas des tubes de niobium garnis d'étain. L'oxydation est alors terminée.

Nous avons obtenu les meilleures concordances et le plus de contraste dans les couleurs pour une tension d'anodisation comprise entre 36,5 et 37 volts. Nous arrêtons l'oxydation lorsque l'intensité s'est pratiquement stabilisée. Ainsi, dans le cas des tubes de niobium, les durées d'oxydation varient de 5 à 60 secondes, selon le pourcentage d'étain en excès présent.

III - OBSERVATION des PHASES au MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE

L'étude métallographique des échantillons oxydés anodiquement nous a montré que, en plus du niobium et de l'étain en excès, il y avait seulement trois composés intermétalliques : Nb_3Sn, Nb_6Sn_5 et $NbSn_2$. Ces résultats sont en accord avec ceux de la plupart des auteurs. Cependant, WYMAN et al.(47) ont observé une phase supplémentaire : Nb_4Sn.

Les couleurs que nous avons obtenues sur nos échantillons sont analogues à celles observées par RINDERER et al.(49) :

	Nb	:	bleu clair
	Nb_3Sn	:	bleu moyen
	Nb_6Sn_5	:	bleu violet
	$NbSn_2$	:	brun à brun rouge
	Sn	:	ivoire
impureté	Nb O	:	bleu pâle

- C H A P I T R E X I I -

-:-:-:-

DOSAGE des ALLIAGES NIOBIUM - ETAIN

L'étain peut être séparé quantitativement de la plupart des métaux. Mais, malheureusement, la séparation niobium - étain donne de bien moins bons résultats si l'on emploie les méthodes habituelles. Par contre, l'étain peut être quantitativement chassé de l'alliage Nb - Sn, sans perte de niobium, en le volatilisant sous forme de bromure.

I - PRINCIPE du DOSAGE (71)-(64)

Après avoir volatilisé l'étain sous forme de bromure, on détermine la quantité de niobium présente dans l'alliage en formant le pentoxyde $Nb_2 O_5$ que l'on pèse. L'étain est dosé par iodométrie sans qu'il soit nécessaire de le séparer préalablement du niobium.

.../.

II - METHODE EXPERIMENTALE (72)

A - Dosage gravimétrique du niobium

1°/ - Solubilisation de l'alliage

On place l'alliage (Nb-Sn) contenant environ 50 à 200 mg de niobium dans un creuset de platine. On ajoute 5 ml de $H NO_3$ (8M) et 8 à 10 gouttes d'acide fluorhydrique à 34 % ; on chauffe alors doucement le creuset muni de son couvercle.

2°/ - Séparation Nb-Sn

Lorsque la dissolution est terminée, on verse 2 ml d'$H_2 SO_4$ concentré. On couvre le creuset environ au tiers et on évapore le mélange à fumées blanches denses. On laisse refroidir. On ajoute 4 ml d'HBr à 48 %. On évapore à sec puis on calcine sur un bec Meker. On pèse alors la quantité de $Nb_2 O_5$ formé. Le coefficient d'analyse est :

$$\frac{2\ Nb}{Nb_2\ O_5} = 0{,}69904$$

B - Dosage iodométrique de l'étain

1°/ - Solubilisation de l'alliage

L'alliage contenant 5 à 30 mg d'étain est placé dans un creuset de platine. On ajoute 5 ml d'$H NO_3$ 8 M et 8 à 10 gouttes d'acide fluorhydrique à 34 % . On chauffe alors doucement le creuset muni de son couvercle.

2°/ - Réduction de l'état stannique à l'état stanneux

Lorsque la dissolution est terminée, on entraîne les particules projetées sur le couvercle, avec le minimum d'eau. On ajoute ensuite 6 ml de $H_2 SO_4$ concentré. On évapore le mélange à fumées blanches denses et on laisse refroidir. On transfert alors le contenu du creuset dans un erlenmeyer de 500 ml, en rinçant le creuset avec le minimum d'eau distillée. On verse 10 à 20 ml d'une solution à 1 g/l de chlorure ferrique et 10 ml d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 g/l. On ajoute de l'ammoniaque concentré jusqu'à pH $\simeq$ 13 . Les hydroxydes précipités sont filtrés. Le précipité et le papier filtre sont placés dans une fiole conique dans laquelle on verse 60 ml d'H Cl 1 : 1 et 100 ml d'eau distillée.

.../.

La réduction de l'étain stannique en étain stanneux s'effectue en ajoutant 2 à 3 g d'aluminium en tournure , en présence de $Sb\ Cl_3$ comme catalyseur. Lorsque la réaction tumultueuse est terminée, on adapte à la fiole conique une soupape de GÖKEL remplie d'une solution de $CO_3\ H\ Na$ destinée à créer une atmosphère de CO_2 évitant la réoxydation de l'étain stanneux.

La solution stanneuse, refroidie préalablement vers 10 - 15° C, est titrée par une solution de ($K\ IO_3$ - KI) étalonnée par une solution d'étain, en présence d'empois d'amidon.

III - REMARQUES

1) - Les auteurs précédemment cités (64 - 71) ont utilisé pour la réduction de Sn^{IV} en Sn^{II}, soit du fer réduit, soit de l'antimoine, soit du nickel. Or, le réducteur que nous avons utilisé est l'aluminium. Ce dernier, si l'on compare entre eux les potentiels normaux d'oxydo-réduction, se trouve être plus énergique. Puisque le dosage de Sn s'effectue directement sur le mélange des deux métaux, il convenait alors de vérifier que le niobium n'était pas réduit en même temps que l'étain. Nous avons effectué deux séries de dix essais, la première en utilisant le fer comme réducteur, la seconde l'aluminium. Les résultats obtenus par ces deux méthodes étaient parfaitement concordants.

2) - L'insuffisance de $H_2\ SO_4$ dans la solution peut entraîner l'hydrolyse du niobium si celui-ci est en quantité importante. Une telle hydrolyse peut entraîner des pertes d'étain par coprécipitation. On remédie à cet inconvénient en ajoutant de l'acide fluoborique ou de l'acide tartrique qui n'interfèrent pas lors du dosage iodométrique de l'étain.

3) - L'expérience a montré qu'il était nécessaire de déterminer le titre de la solution ($K\ IO_3$ - KI) à partir d'une solution d'étain de titre connu, et non pas à partir d'une solution de thiosulfate. En effet, la quantité d'étain trouvée en utilisant le titre de la solution KI - $K\ IO_3$ déterminé à partir de la solution de thiosulfate, était inférieure d'environ 1,5 % à la quantité réelle.

IV - COMPARAISON de la PRECISION DONNEE par les DIFFERENTES METHODES de DOSAGE des ALLIAGES Nb - Sn

1°/ - Dosage par la microsonde de CASTAING

ENSTROM et al.(60) affirment que l'erreur dans la détermination des compositions par la microsonde est d'environ $\pm$ 3 % en poids.

2°/ - Dosage spectrophotométrique

CHENG et BERTIN (71) indiquent que la précision des dosages par spectrophotométrie est d'environ $\pm$ 0,7 %.

3°/ - Dosage gravimétrique du niobium et dosage volumétrique de l'étain

CHENG et BERTIN (71) ont obtenu une précision de $\pm$ 0,2 % pour Nb et $\pm$ 0,1 % pour Sn.

- C H A P I T R E X I I I -

-:-:-:-:-:-

MESURE de l'INTENSITE CRITIQUE et du CHAMP CRITIQUE

des ECHANTILLONS FILIFORMES

Nous nous proposons de déterminer les caractéristiques $I_c = f(B)$ en champ perpendiculaire au courant (I_c est l'intensité critique et B le champ appliqué).

I - PRINCIPE de la MESURE

Nous mesurerons les champs critiques de nos échantillons en détectant la transition résistive état supraconducteur - état normal, transition provoquée par application d'un champ magnétique (continu ou pulsé) supérieur au champ critique.

.../.

II - REALISATION (66)

Nous avons effectué des mesures en champ magnétique continu et pulsé.

A - Mesures en champ continu à 4,2° K

L'échantillon, en forme d'épingle à cheveux, est placé perpendiculairement au champ d'un électroaimant pouvant atteindre 8 000 gauss.

La détection de la transition état normal - état supraconducteur, se fait par la méthode dite des quatre fils : deux amenées de courant aux extrémités de l'échantillon, et deux prises de tension situées légèrement en retrait. Les contacts sont réalisés par soudure à l'étain, les extrémités de l'échantillon étant préalablement recouvertes d'un dépôt électrolytique de cuivre.

B - Mesures en champ magnétique pulsé à 4,2° K

Le principe même de la mesure demeure inchangé.

1°/ - Production du champ magnétique

L'échantillon, en forme d'épingle à cheveux, fixé à l'araldite sur un support, est placé à l'intérieur d'une bobine de champ dans laquelle on décharge une batterie de condensateurs. Cette dernière est reliée à la bobine par l'intermédiaire d'un ignitron spécial jouant le rôle d'interrupteur de grande puissance.

Une petite bobine de mesure, placée à l'intérieur de la bobine du champ, permet de déterminer le champ produit.

2°/ - Mesure des caractéristiques $I_c = f(B)$

L'échantillon, placé dans l'hélium liquide, est parcouru par un courant constant. Tant que le champ magnétique appliqué est inférieur au champ critique de l'échantillon, la tension relevée aux bornes de celui-ci est nulle. Lorsque le champ atteint le seuil critique, l'échantillon passe de l'état supraconducteur à l'état normal. On détecte alors une certaine tension qui est envoyée sur un oscilloscope à double entrée. Sur le deuxième amplificateur vertical, on introduit une tension proportionnelle au champ magnétique régnant dans la bobine. Cette tension est obtenue par intégration du signal donné par la petite bobine de mesure placee dans le solénoïde du champ. Sur la photographie prise à l'instant de la décharge, on détermine le champ pour lequel apparaît la première tension. C'est le champ critique correspondant à l'intensité initialement choisie du courant parcourant l'échantillon.

- C H A P I T R E X I V -

-:-:-:-:-

MESURES des TEMPERATURES CRITIQUES

des ECHANTILLONS MASSIFS et FILIFORMES

I - PRINCIPE

La transition de l'état normal à l'état supraconducteur peut être mise en évidence de deux manières différentes selon que l'on considère l'une ou l'autre des deux propriétés macroscopiques des supraconducteurs :

- disparition de la résistivité électrique du matériau ;
- expulsion totale ou partielle du flux magnétique par le matériau.

A - Méthode électrique

L'échantillon est parcouru par un courant de faible intensité. On détecte la transition état supraconducteur - état normal par l'apparition d'une tension aux bornes du specimen.

.../.

- TROISIEME PARTIE -

-:-:-:-:-:-:-:-:-

RESULTATS

B - Méthode magnétique

L'échantillon est disposé dans l'axe d'un champ magnétique de faible intensité produit par une première bobine. On détecte la transition état supraconducteur - état normal, par la variation de **l'inductance mutuelle** entre cette bobine génératrice du champ et une autre, placée autour de l'échantillon, à l'intérieur de la première.

La méthode électrique s'applique aisément aux échantillons filiformes alors que la méthode magnétique convient mieux aux échantillons massifs.

II - REALISATION (94)

A - Obtention et mesure des températures dans le domaine 2 - 20° K

Les températures de ce domaine sont obtenues à partir de l'hélium liquide.

1°/ - Au-dessous de 4,2° K

On réduit la tension de vapeur saturante d'hélium au-dessus du bain à l'aide d'une pompe dont le débit permet d'atteindre la pression de 23 mm de mercure.

La mesure de la tension de vapeur saturante d'hélium à l'aide d'un manomètre à mercure permet alors de déterminer la température du bain d'hélium.

2°/ - Au-dessus de 4,2° K

L'échantillon est placé dans une enceinte que l'on peut isoler thermiquement du bain d'hélium. **On obtient les températures supérieures à 4,2 ° K en chauffant** par une résistance électrique.

Les températures sont déterminées à l'aide d'un thermomètre à gaz (hélium).

B - Détection de la transition état supraconducteur - état normal

1°/ - Méthode électrique

La tension apparaissant aux bornes de l'échantillon lors de la transition est mesurée à l'aide d'un potentiomètre .

2°/ - Méthode magnétique

La variation de l'inductance mutuelle est suivie au moyen d'un pont de HARTSHORN. Elle est maximale lorsque l'échantillon est à l'état normal.

- C H A P I T R E X V -

-:-:-:-:-

RESULTATS des ETUDES METALLURGIQUES et des MESURES de SUPRACONDUCTIVITE EFFECTUEES sur les COUCHES de DIFFUSION (Nb-Sn) ELABOREES en PHASE VAPEUR

INTRODUCTION

Nous avons exposé, au chapitre VI, les détails du procédé d'élaboration des couches de diffusion Nb-Sn en phase vapeur. Le but de cette étude est triple :

1°/ - Nous nous proposons de déterminer les conditions optimales de formation de la couche de $Nb_3 Sn$ et de préciser le rôle joué, lors du processus de diffusion du couple Nb/Sn, par la présence d'une couche d'impuretés à la surface d'un fil de niobium sur lequel nous avons déposé de l'étain. Il est, en effet, important de connaître ce rôle lorsque l'on veut envisager la fabrication de fils ou de rubans de grande longueur par cette méthode, où toute discontinuité dans la couche de diffusion serait néfaste.

.../.

2°/ - Nous nous proposons également de vérifier si le composé $Nb_3 Sn$ se forme encore vers 600°C.

3°/ - Enfin, la mesure de l'épaisseur des couches de diffusion de $Nb_3 Sn$ nous permettra, dans le chapitre XVI, de comparer la cinétique de formation des couches par ce procédé en phase vapeur et par celui utilisant un tube de niobium garni d'étain.

Nous avons préparé et étudié environ cinquante échantillons. Nous exposons, dans ce chapitre, la préparation et l'étude de douze d'entre eux, choisis parmi les plus caractéristiques.

I - ETUDES METALLURGIQUES

Les températures maximales de chauffage de nos échantillons varient dans le domaine 500 - 1 150°C. Le tableau XV - 1 résume les caractéristiques des traitements thermiques.

Des études cristallographiques aux rayons X et des observations au microscope métallographique ont permi l'identification des phases entrant dans la constitution des couches de diffusion (Nb - Sn).

A - Identification des phases présentes au moyen des rayons X

1°/ - Obtention des diagrammes sur film

Nous utilisons la méthode classique de DEBYE et SCHERRER. Un faisceau de rayons X tombe sur le fil de niobium recouvert de la couche de diffusion (Nb - Sn), placé exactement dans l'axe de la chambre sur laquelle est enroulé le film.

La planche (XV - 1) représente les diagrammes types que nous avons enregistrés sur nos divers échantillons.

Lorsque l'intensité des raies données par les composés intermétalliques est très faible, nous avons enregistré de nouveaux diagrammes en enlevant le filtre de nickel placé sur le trajet du faisceau de rayons X. La puissance du faisceau est ainsi accrue, mais, en revanche, la raie K_β qui était beaucoup absorbée par le filtre de nickel, accompagne alors la raie K_α.

2°/ - Identification des phases présentes

On peut grouper les échantillons en quatre classes, selon la nature des phases présentes dans la couche de diffusion Nb - Sn.

.../.

a) θ_M inférieure à 500° C

(θ_M : température maximale de chauffage)

L'étude aux rayons X de ces échantillons montre que la couche de diffusion est constituée par le composé Nb Sn_2.

b) $620 < \theta_M < 760°$ C

L'intensité des raies données par les composés constituant la couche de diffusion est très faible. Il est donc nécessaire d'enregistrer les diagrammes sur le film en enlevant le filtre de nickel.

Le tableau (XV - 2) donne l'interprétation d'un diagramme type que l'on obtient dans ce domaine de température.

Ainsi, en plus des raies données par le fil support de niobium, on observe les raies correspondant aux composés intermétalliques Nb_6 Sn_5 et Nb Sn_2.

c) $800 < \theta_M < 920°$ C

Nous avons enregistré des diagrammes sur film avec et sans filtre de nickel.

Les diagrammes obtenus avec filtre montrent que la phase principale de la couche de diffusion est constituée essentiellement par le composé Nb_3 Sn (voir planche XV - 2a).

Les diagrammes obtenus sans filtre de nickel montrent que, en plus de Nb_3 Sn, il existe un autre composé en quantité moindre : Nb_6 Sn_5 (voir planche XV - 2b).

d) A partir d'une température maximale de chauffage de 940° C, on observe la disparition progressive des raies données par Nb_3 Sn et l'apparition de raies étrangères (voir planches XV - 3 et XV - 4).

L'interprétation des diagrammes enregistrés sur film montre que la couche de diffusion recouvrant le fil de niobium est constituée essentiellement par des impuretés. Nous avons identifié de façon certaine le monocarbure de niobium Nb C (voir planche XV - 5). Les raies supplémentaires observées sont très difficiles à interpréter. Il semble que l'on puisse les attribuer à un mélange d'oxydes de niobium (α - Nb_2 O_5 - Nb O).

La formation d'une couche de diffusion constituée par des impuretés, malgré un vide de 10^{-6} mm de mercure, est due à une contamination par les vapeurs d'huile du groupe de pompage.

.../.

- Tableau XV-1 - Détails du traitement thermique

Numéro de l'échantillon	Température de préchauffage (°C)	Temp. maximale de chauffage (°C)	Température du palier de chauffage (°C)
1	600	620	590
2	650	650	610
3	710	710	650
4	750	760	690
5	760	800	700
6	790	840	750
7	850	870	760
8	860	900	780
9	880	920	825
10	920	940	880
11	970	980	925
12	1 120	1 150	1 050

Pour tous les échantillons : Durée du préchauffage : 1 h 30
Durée de l'évaporation : 1 h 30
Durée de la diminution de la température : 3 h
Durée du chauffage au palier : 7 h
Durée totale du traitement thermique : 10 h
Particularités du traitement thermique :
- 9 évaporations de 5 mn espacées par des chauffages de 5 mn, suivis par des trempes sous vide ;
- trempe sous vide de l'échantillon en fin de traitement thermique.

- Tableau XV-1 - Détails du traitement thermique (Suite)

N°	Phases observées		Tenue mécanique du fil (ϕ = 0,20 mm)	Intensité critique pour un champ de 8 000 gauss (ampères)
	aux rayons X	au microscope		
1	Nb $Nb\ Sn_2$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Nb $Nb\ Sn_2$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces) $Nb_3\ Sn$ (traces)	Très souple	0,8
2	Nb $Nb\ Sn_2$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Nb $Nb\ Sn_2$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces) $Nb_3\ Sn$ (traces)	Très souple	0,4
3	Nb $Nb\ Sn_2$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Nb $Nb\ Sn_2$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces) $Nb_3\ Sn$ (traces)	Très souple	0,6
4	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$ Nb Sn (traces)	Très souple	0,3
5	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$	Très souple	15
6	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$	Très souple	18,5
7	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Très souple	9,8
8	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Très souple	7,8
9	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Nb $Nb_3\ Sn$ $Nb_6\ Sn_5$ (traces)	Très souple	4
10	Nb $Nb_3\ Sn$ Impuretés	Nb $Nb_3\ Sn$ Impuretés ?	Souple	1,2
11	Nb Nb C α-Nb_2O_5, NbO	Nb + impuretés	Cassant	$\simeq$ 0
12	Nb Nb C α-Nb_2O_5, NbO	Nb + impuretés	Très cassant	

Tableau XV - 2 : Interprétation d'un diagramme type, enregistré sur film, dans le cas d'échantillons chauffés à une température maximale θ_M telle que $620 < \theta_M < 760$ ° C

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

$d_{h\,k\,l}$ observée	I observée	Nb			Nb_6Sn			$Nb\,Sn_2$		
		h k l	$d_{calculée}$	I/I_{110}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_{026}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_{422}
2,67	Mf				211	2,669	27	602	2,676	80
2,59	Mf							313	2,594	55
2,46	f							004	2,464	10
2,35	TF	110	2,349	100	204	2,346	30			
2,177	Mf							422	2,180	100
1,837	Tf							131	1,840	< 1
1,719	Tf							804	1,716	< 1
1,650	MF	200	1,650	20	138	1,6578	3			
					129	1,6553				
1,623	f							133	1,627	10
1,503	f				334	1,5003	5	533	1,502	2
1,413	f				400	1,4137	3			
1,347	F	211	1,347	32	260	1,348	2			
1,292	Tf							933	1,295	< 1
1,223	f				174	1,2253	5	717	1,220	10
					075	1,2250				
1,167	M	200	1,167	6						
1,158	Mf				118	1,1580	50			
1,090	f							15.3.3	1,093	7
1,060	f							12.2.6	1,0603	8
1,052	f				532	1,0528	3	15.1.5	1,0516	6
					2.6.10	1,0520				
1,044	M	310	1,044	10	525	1,0440				

Tableau XV - 2 : Interprétation d'un diagramme type, enregistré sur film, dans le cas d'échantillons chauffés à une température maximale θ_M telle que $620 < \theta_M < 760°C$ (Suite)

-:-:-:-:-:-:-:-:-

$d_{h\,k\,l}$ observée	I observée	Nb			$Nb_6\,Sn_5$			$Nb\,Sn_2$		
		h k l	$d_{calculée}$	I/I_{110}	h k l	$d^{1}_{calculée}$	I/I_{026}	h k l	$d^{2}_{calculée}$	I/I_{422}
0,999	Tf							13.3.5	0,9991	< 1
0,975	f				4.6.6	0,9747				
					1.0.17	0,9743	4			
					1.6.13	0,9741				
0,965	Tf				1.8.4	0,9654	< 1			
0,936	f							339	0,9363	3
								260	0,9365	
0,926	f							048	0,928	< 1
0,915	f				0.2.18	0,9154		11.1.9	0,9144	10
					4.0.14	0,9153	9	16.2.6	0,9143	
					0.10.2	0,9151				
0,882	M	321	0,8821	6						

M : moyenne
f : faible
Mf : moyennement faible
F : forte
Tf : très faible
TF : très forte
1 et 2 : cf. réf. (64)

Tableau XV - 3 : Interprétation d'un diagramme type, enregistré sur film, dans la cas d'échantillons chauffés à une température maximale θ_M telle que $800 < \theta_M < 920$ ° C

$d_{h\,k\,l}$ observée	I observée	Nb			$Nb_6\,Sn_5$			$Nb_3\,Sn$ (pour a = 5,289 Å)		
		h k l	$d_{calculée}$	I/I_{110}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_{026}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_o
2,88	f				105	2,8903	8			
2,79	Tf				006	2,802	2			
2,64	F							200	2,6445	M
2,57	f				132	2,568	3			
2,44	f				125	2,4478	5			
2,39	Mf				026	2,3937	100			
2,36	F							210	2,3653	F
2,35	MF	110	2,349	100	204	2,342	30			
2,24	f		-			-			-	
2,15	F							211	2,1589	F
1,82	Tf				226	1,8269	< 1			
1,724	f		-			-			-	
1,685	f				208	1,6868	9			
1,671	F							310	1,6725	Tf
1,650	M	200	1,650	20	138	1,6578	3			
					129	1,655				
1,615	f				154	1,6161	3			
						1,6149				
1,582	f				228	1,5838	16			
1,525	m							222	1,5268	Mf
1,500	f				334	1,5003	5			
1,483	f				156	1,4847	14			
						1,4829				

Tableau XV - 3 : Interprétation d'un diagramme type, enregistré sur film, dans le cas d'échantillons chauffés à une température maximale θ_M telle que $800 < \theta_M < 920$ ° C (Suite)

d_{hkl} observée	I observée	Nb			Nb_6Sn_5			Nb_3Sn (pour a = 5,289 Å)		
		h k l	$d_{calculée}$	I/I_{110}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_{026}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_o
1,466	M							320	1,4668	M
1,412	MF				400	1,4137	3	321	1,4135	MF
1,380	f				2.2.10	1,3810	19			
1,347	M	211	1,347	32	1.1.12	1,3454				
					1.5.8.	1,3451	15			
						1,3450				
1,321	M							400	1,3222	M
1,315	Tf				350	1,317	< 1			
1,296	Tf				257	1,2981	<< 1			
1,281	f				170	1,2809				
					0.1.13	1,2808	8			
					073	1,2803				
					431	1,2802				
1,242	f				1.3.12	1,2434				
					3.1.10	1,2432	8			
					1.4.11	1,2422				
1,211	f				1.5.10	1,2127	12			
					2.2.12	1,2122				
1,182	M							420	1,1827	M
1,167	M	220	1,167	6						
1,156	MF				118	1,1580	50	421	1,1541	MF
1,127	MF							332	1,1276	M
1,088	mf		-			-			-	

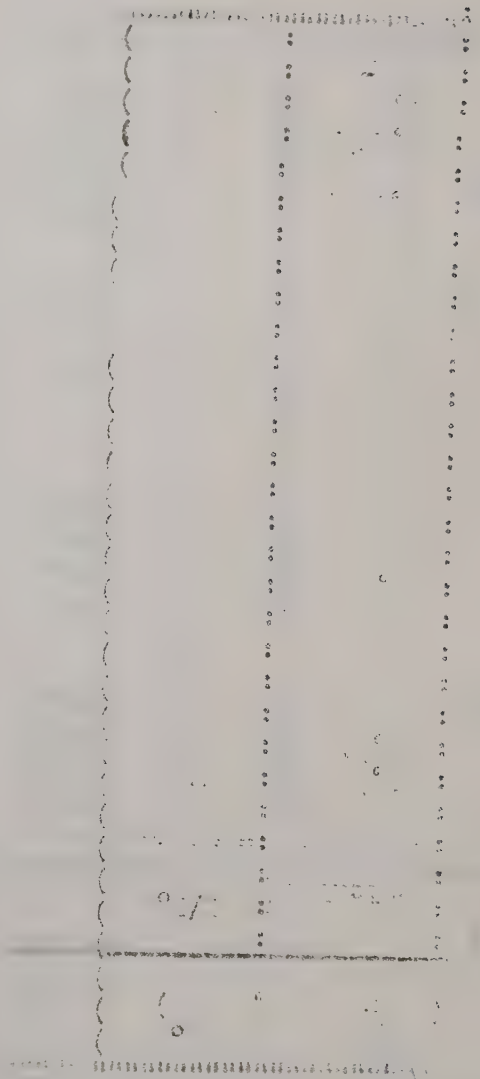


Tableau XV - 3 : Interprétation d'un diagramme type, enregistré sur film, dans le cas d'échantillons chauffés à une température maximale θ_M telle que $800 < \theta_M < 920$ ° C (Suite)

d_{hkl} observée	I observée	Nb			Nb_6Sn_5			Nb_3Sn (pour a = 5,289 Å)		
		h k l	$d_{calculée}$	I/I_{110}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_{026}	h k l	$d_{calculée}$	I/I_o
1,074	Tf				079	1,0754				
					2.2.14	1,0748	< 1			
1,063	Tf				0.4.14	1,0647				
					086	1,0645	<< 1			
1,054	Tf				3.4.12	1,0559				
1,044	M	310	1,044	10	525	1,0440				
1,032	Tf				284	1,0331	< 1			
1,028	Tf				534	1,0289				
1,010	Tf				451	1,0132	<< 1			
0,996	Tf				286	0,9962				
0,082	M							520,432	0,9821	M
0,975	f				466	0,9747				
					1.0.17	0,9743	4			
					1.6.13	0,9741				
0,965	M				1.8.4	0,9654	< 1	521	0,9656	
0,953	f	222	0,9528	1	1.2.17	0,9531	< 1			
0,934	M							440	0,9349	
0,923	Tf				620	0,9237				
0,915	f				0.2.18	0,9154				
					4.0.14	0,9153	9			
					0.10.2	0,9151				
0,882	M	321	0,8821	6				600,442	0,8815	
0,869	Mf							610	0,8695	
0,857	M							611,532	0,8579	

B - Identification des phases au microscope métallographique

Nous avons exposé au chapitre XI, la technique de l'oxydation anodique. Dans le cas présent, le polissage de la section des échantillons est extrêmement délicat. En effet, la couche de diffusion étant très mince (de l'ordre de quelques microns) et cassante, les grains abrasifs arrachent des particules à cette dernière.

Cependant, cette observation au microscope métallographique est très intéressante car elle permet de situer la répartition des phases dans la couche de diffusion (voir planches XV - 5).

Cette observation confirme les résultats que nous avons obtenus aux rayons X. En outre, elle permet de discerner les phases présentes à l'état de traces.

a) θ_M inférieure à 500° C

On observe uniquement la présence de la phase Nb Sn_2 (voir planche XV - 5a) dans la couche de diffusion.

b) $620 < \theta_M < 760°$ C

On observe la présence des phases Nb Sn_2, Nb_6 Sn_5 (à l'état de traces) et Nb_3 Sn (à l'état de traces). Cependant, l'observation de la présence de Nb_6 Sn_5 et Nb_3 Sn est très délicate, car ces phases sont présentes en quantité infime.

c) $800 < \theta_M < 920°$ C

On observe la présence des phases Nb_6 Sn_5 et Nb_3 Sn. Cette dernière, en quantité supérieure, se trouve au contact du fil support de niobium et forme une enveloppe continue dans laquelle est noyée la phase Nb_6 Sn_5 (voir planches XV - 5b et XV - 5c).

L'épaisseur de la couche de Nb_3 Sn est maximale pour les échantillons chauffés à θ_M = 800 et 840° C. Puis, lorsque θ_M augmente, l'épaisseur de la couche de Nb_3 Sn observée diminue.

d) $\theta_M > 940°$ C

Dès 940° C, le composé Nb_3 Sn est présent à l'état de traces. Il apparaît, à la surface du fil de niobium, une couche consituée par des impuretés.

.../.

C - Mécanisme de formation de $Nb_3 Sn$ pour $800 < \theta_M < 920$

L'obtention de $Nb_3 Sn$ s'effectue en deux étapes :

a) Formation de $Nb_6 Sn_5$

Le traitement thermique effectué à une température maximale comprise entre 800 et 840°C favorise la formation du composé $Nb_6 Sn_5$. Après 3 heures de chauffage, le composé $Nb_6 Sn_5$ constitue la phase essentielle de la couche de diffusion. Le composé $Nb Sn_2$ est présent à l'état de traces, et l'étain en excès s'est vaporisé (voir planche XVI - 14).

On obtient alors le couple de diffusion $Nb/Nb_6 Sn_5$.

b) Formation de $Nb_3 Sn$

En poursuivant le chauffage, on favorise la formation de $Nb_3 Sn$ à l'interface du couple $Nb/Nb_6 Sn_5$ (voir planche XVI - 15).

D - Conclusion

$Nb_3 Sn$ est le seul composé du système Nb - Sn à posséder des caractéristiques critiques particulièrement intéressantes. Sa fragilité nécessite de la préparer sous forme de couches minces qui possèdent alors une souplesse suffisante pour permettre de le bobiner après traitement thermique.

1°/ - Nous avons vu, dans cette étude, que deux facteurs, au moins, intervenaient d'une manière décisive dans l'élaboration des couches de diffusion (Nb - Sn) :

- la température de dégazage du fil (θ_{pc})
- la température maximale de chauffage (θ_M)

a) Influence de la température de préchauffage du fil

θ_{pc} doit être suffisamment élevée pour permettre un bon dégazage. Cependant, à partir d'une certaine température, nous avons observé la formation d'une couche d'impuretés qui gênait la diffusion ultérieure de l'étain dans le niobium.

Nous avons donc été amenés à suivre le comportement d'un fil de niobium chauffé sous un vide de 10^{-6} mm de mercure, à différentes températures, pendant 1 h 30.

Dès la température de 920°C, nous avons observé l'apparition d'une pellicule très fine d'impuretés à la surface du fil. La quantité d'impuretés formées augmente avec la température.

.../.

A 920°C, il ne semble pas que cette couche d'impuretés soit continue, tant et si bien que dans les vides laissés par celle-ci, l'étain déposé pourra diffuser dans le niobium. On conçoit alors que la couche de diffusion (Nb - Sn) ne sera pas continue (voir planche XV - 6). L'étude des propriétés supraconductrices nous permettra de vérifier cela.

b) Influence de la température maximale de chauffage θ_M

Il est nécessaire de choisir un domaine de température dans lequel la vitesse de formation du composé Nb_3 Sn est grande, de telle sorte que la quantité de Nb_3 Sn obtenue soit suffisante pour constituer une enveloppe continue.

Deux phénomènes interviennent pour limiter la température maximale θ_M :

- d'une part, la vitesse d'évaporation de l'étain déposé sur le fil croît avec la température ;

- d'autre part, la formation de la couche d'impuretés est favorisée par une élévation de la température.

Cependant, si l'on se place à une température trop basse afin d'éviter les deux inconvénients précédents, la phase Nb_6 Sn_5 devient prépondérante, ce qui entraîne une altération des caractéristiques critiques du fil.

Il restait donc à trouver un compromis. Les échantillons dégazés pendant 1 h 30 entre 760 et 790° C, chauffés à une température maximale comprise entre 800 et 840° C sont tels que leur couche de diffusion contient un maximum de Nb_3 Sn. Ce composé constitue alors une gaine continue autour du fil support de niobium.

2°/ - Nous avons observé la formation du composé Nb_3 Sn à l'état de traces, à partir de 620° C. Ceci est en désaccord avec les travaux de REED et al. (59), ENSTROM et al.(60), LEVINSTEIN et al.(65), KOGAN et al.(65 bis) qui donnent pour limite inférieure du domaine d'existence de Nb_3 Sn, 775 ou 805° C ou 850° C. Par contre, ces résultats sont en accord avec ceux de ENSTROM (85), WUCHT et al.(64) , SVECHNIKOV (67), ELLIS et al.(63). La présence de Nb_3 Sn sera d'ailleurs confirmée lors de la mesure de l'intensité critique des fils au paragraphe suivant car, à 4,2° K, seul le composé Nb_3 Sn est supraconducteur (85).

II - ETUDE des PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES des ECHANTILLONS PLACES PERPENDICULAIREMENT au CHAMP

Nous avons exposé, au chapitre XIII, le principe des mesures. Il est important de remarquer que seul le composé Nb_3 Sn est supraconducteur au-dessus de 4,2° K.

.../.

A - Mesures en champ continu à 4,2° K

L'échantillon est placé dans l'entrefer d'un électroaiment. Le champ maximal atteint est 8 000 gauss.

Les figures (XV - 1) et (XV - 2) représentent les caractéristiques courant critique - champ critique de nos échantillons.

B - Mesures en champ pulsé

Nous avons étudié trois de nos meilleurs échantillons en champ magnétique pulsé.

La figure (XV - 3) donne les caractéristiques courant critique - champ critique de nos échantillons.

Le tableau XV - 1 résume les résultats obtenus.

III - RELATIONS ENTRE les PROPRIETES METALLURGIQUES et les PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES des ECHANTILLONS

Il est particulièrement intéressant de relier l'intensité critique de nos échantillons à la quantité de $Nb_3 Sn$ présente, et de préciser le rôle joué par les impuretés à la surface du fil.

1°/ - Relation entre la quantité de $Nb_3 Sn$ présente et le courant critique

Les études métallurgiques nous ont montré que les échantillons 5 et 6 étaient tels que la quantité de $Nb_3 Sn$ présente dans la couche de diffusion (Nb - Sn) était maximale.

Or, les études des propriétés supraconductrices montrent que l'intensité critique est précisément maximale pour ces deux échantillons.

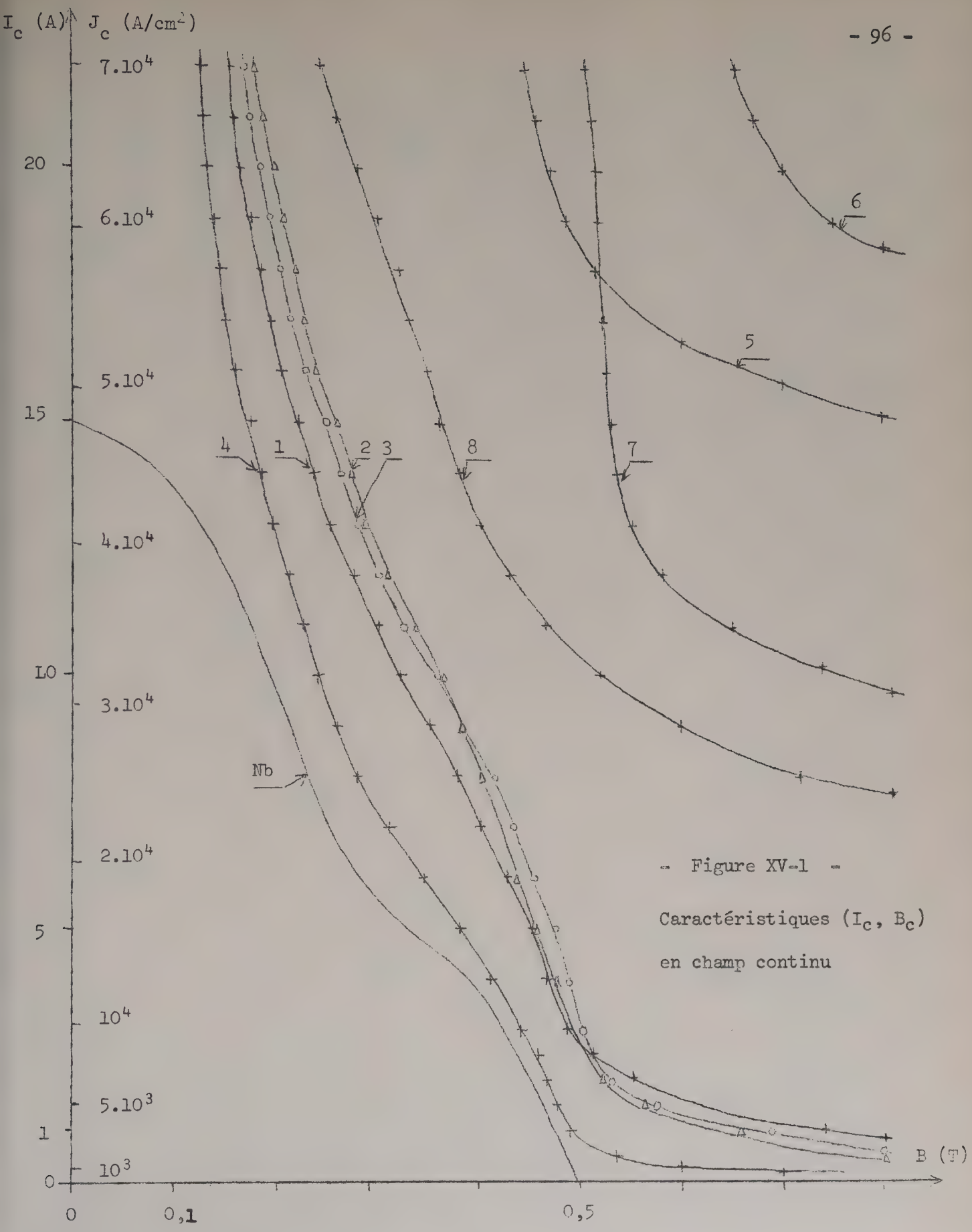
Il est donc possible d'accroître l'intensité critique des échantillons chauffés dans ce domaine de température en augmentant la proportion de $Nb_3 Sn$, par un apport supplementaire d'étain, par exemple.

2°/ - Relation entre la présence d'une couche de diffusion constituée par des impuretés, et le courant critique

a) Rôle joué par l'âme de niobium : nécessité du dégazage

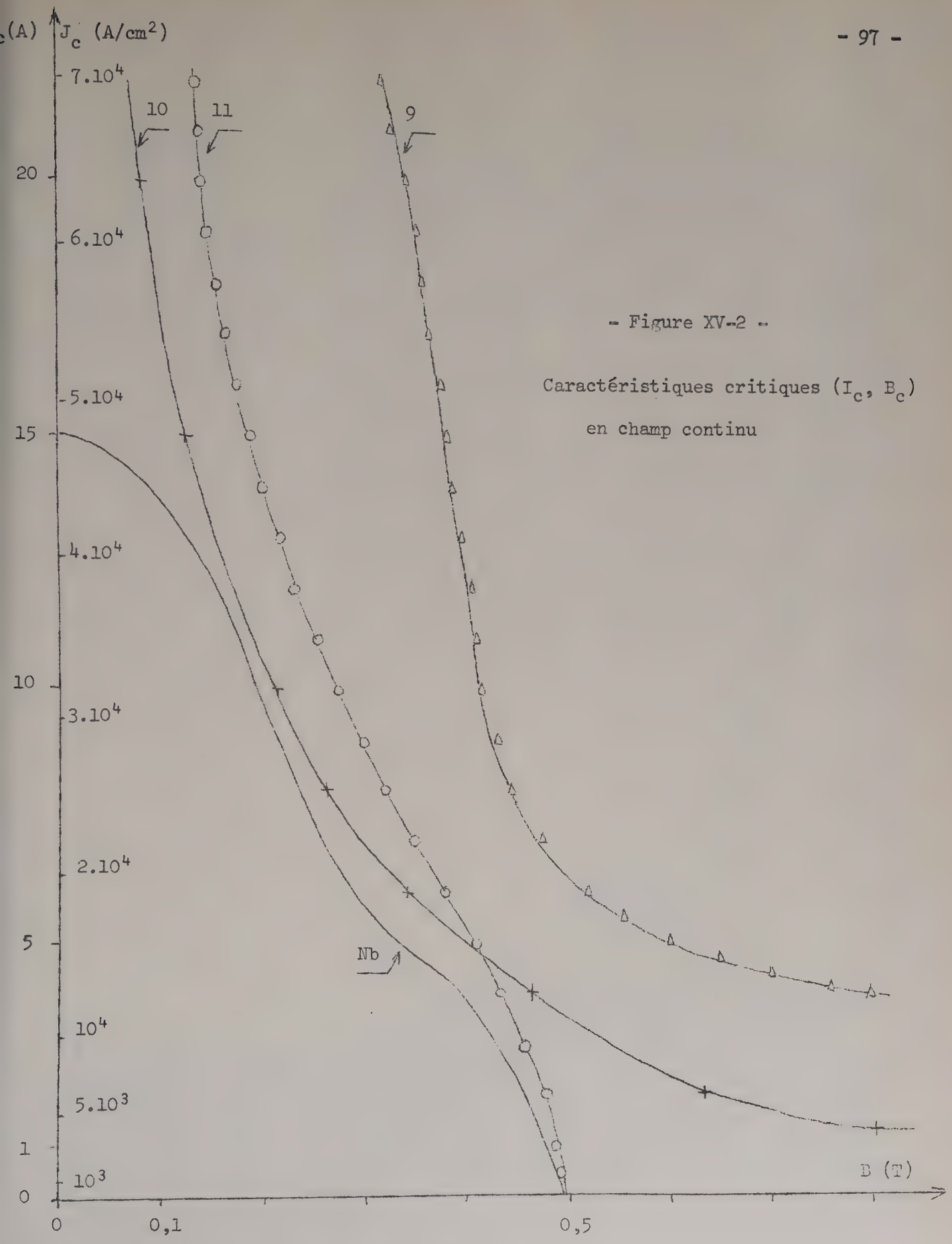
Lorsqu'on applique un champ magnétique supérieure à H_{c_1} à un supraconducteur "dur", ce dernier présente une certaine résistivité transitoire dont la valeur est inversement proportionnelle au temps. Cette résistivité est très faible ; une grossière approximation conduit à une valeur de l'ordre de 10^{-13} Ω.cm au début du glissement des lignes de tourbillon (voir chapitre II).

.../.



- Figure XV-1 -

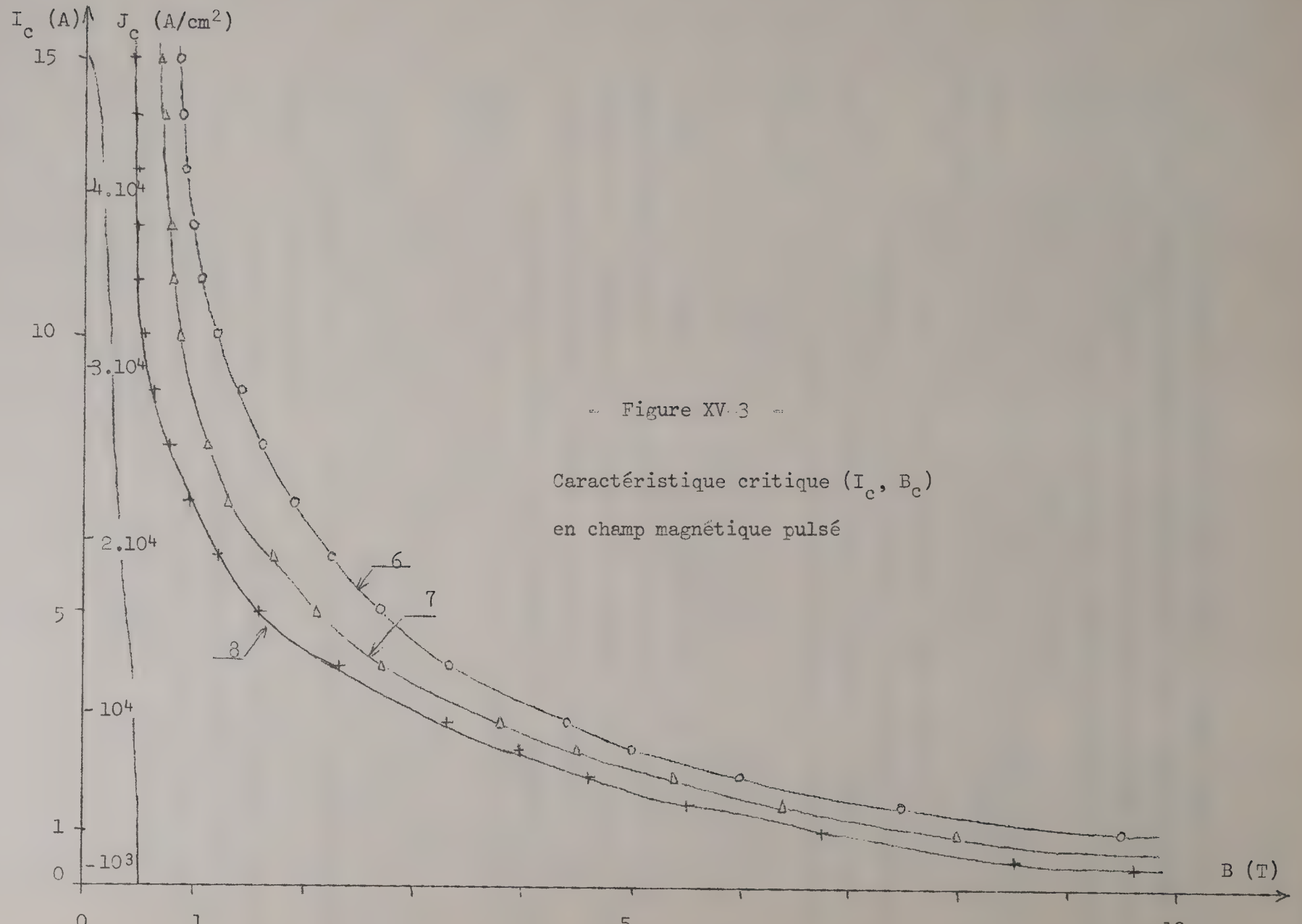
Caractéristiques (I_c, B_c) en champ continu



- Figure XV-2 -

Caractéristiques critiques (I_c, B_c)

en champ continu



- Figure XV-3 -

Caractéristique critique (I_c, B_c)

en champ magnétique pulsé

La puissance thermique dissipée durant le régime transitoire est très mal évacuée par le matériau supraconducteur dont la conductibilité thermique est très faible. Lorsqu'elle dépasse un certain seuil, la température locale peut devenir supérieure à la température critique ; le matériau devient normal et l'aimantation s'annule brusquement.

Ce phénomène de dégradation peut être partiellement réduit par l'âme de niobium qui sert alors de couche de secours. Le dégazage du niobium présente deux avantages :

- d'une part, il permet d'accroître sa malléabilité.
- d'autre part, il permet d'obtenir une conductivité électrique élevée qui est utile pour le rôle de couche de secours qu'il doit jouer.

b) Relation entre la présence d'une couche de diffusion constituée par des impuretés, et le courant critique.

Dès la température de dégazage de 920° C, nous avons observé la formation d'une couche d'impuretés. Il ne semble pas que cette dernière soit uniforme sur la surface du fil à cette température. Aussi bien, l'étain déposé ultérieurement sur le support en niobium peut-il diffuser aux endroits où les impuretés sont absentes ou en quantité infime. Partout ailleurs, l'étain sera vaporisé avant d'avoir pu diffuser (voir planche XV - 6).

On peut alors imaginer que les plages où le composé Nb_3Sn a pu se former, ne sont pas toutes en contact les unes avec les autres, les zones d'impuretés s'intercalant entre elles.

La mesure du courant critique de tels échantillons vient confirmer cette hypothèse. En effet, nous avons mesuré les caractéristiques critiques de deux échantillons préparés dans des conditions analogues quant au traitement thermique relatif à la diffusion, mais dont l'un avait été préchauffé à 930° C et l'autre à 800° C.

Lorsque la température de préchauffage du fil devient supérieure à 970° C, la couche d'impuretés formée devient importante et constitue une véritable barrière s'opposant à la diffusion des atomes d'étain. Ceux-ci s'évaporent alors du fil support sans avoir diffusé dans le niobium . Le fil devient en même temps de plus en plus fragile.

./...

IV - CONCLUSIONS

1°/ - Importance du traitement thermique

Nous avons étudié les meilleures conditions de formation du composé $Nb_3 Sn$ dans les couches (Nb - Sn) obtenues par diffusion de l'étain préalablement déposé sur un fil support de niobium.

Nous avons précisé le rôle néfaste joué par les impuretés formées lors du dégazage du fil. Nous avons vu que ces dernières constituaient une barrière s'opposant à la diffusion de l'étain et courcicuitaient les zones de $Nb_3 Sn$ formées.

2°/ - Possibilités offertes par de tels fils

Le procédé d'élaboration est très simple. On peut envisager un procédé de fabrication en continu.

L'âme de niobium joue un rôle double :

- d'une part, elle sert de support ;
- d'autre part, elle est très utile en tant que couche de secours qui permet de réduire le phénomène de dégradation du matériau supraconducteur.

Cependant, un seul de ces fils, tel qu'il est obtenu, ne saurait convenir à la production de champs magnétiques intenses. En effet, bien qu'il demeure supraconducteur dans un champ de 100 000 gauss, le courant qu'il transporte est inférieur à 1 A. Puisque la diffusion s'opère en surface, il est avantageux d'envisager l'obtention d'une couche de diffusion (Nb - Sn) sur des fils support de niobium de très petit diamètre que l'on groupera en faisceau, ou sur des bandes minces de niobium.

Nous obtiendrons alors des conducteurs souples, demeurant supraconducteurs dans des champs élevés, et capables de transporter des courants intenses.

- C H A P I T R E X V I -

-:-:-:-:-:-

RESULTATS DES ETUDES METALLURGIQUES ET DES MESURES DE SUPRACONDUCTIVITE EFFECTUEES SUR LES COUCHES DE DIFFUSION (Nb-Sn) ELABOREES à PARTIR d'un TUBE de NIOBIUM REMPLI D'ETAIN

INTRODUCTION

La plupart des études effectuées sur le système (Nb-Sn) sont relatives à des échantillons préparés par frittage. Les phénomènes qui se produisent sont compliqués et leur analyse est délicate. Nous avons préféré utiliser pour ce travail, des couples de diffusion Nb/Sn. L'interface Nb-Sn est très irrégulière. Les couples sont obtenus par déformation plastique d'un tube de niobium garni d'étain. Nous nous approchons donc ainsi beaucoup de la technique propre du frittage, mais les phénomènes sont plus simples à analyser.

./...

De plus, cette méthode nous permettra de déterminer les domaines d'existence des différentes phases du système Nb-Sn. En effet, considérons la diffusion à l'état solide entre deux éléments A et B, à une température constante T_o, et supposons qu'il se forme deux phases α et β par diffusion. Sur une section perpendiculaire au front de diffusion, on observera deux bandes, correspondant aux phases α et β. En effet, d'après la règle des phases, la courbe C (x) doit présenter une discontinuité à l'interface α/β car, en cette interface, la concentration passera brusquement de C_1 à C_2, les concentrations C_1 et C_2 correspondant aux points d'intersection de l'isotherme T_o avec les courbes de solubilité limite $\alpha \not\geq \alpha + \beta$ et $\beta \not\geq \alpha + \beta$. Il en est de même dans un système, comprenant un nombre quelconque de phases, pour lequel la valeur des concentrations aux discontinuités des courbes C (x) permettra de connaître les points d'intersection du diagramme d'équilibre avec l'isotherme T_o. En effectuant des essais de diffusion à différentes températures T_1, T_2 ..., il est donc possible de déterminer le domaine d'existence des composés et même de construire le diagramme d'équilibre, au moyen des sections "horizontales".

Nous avons exposé brièvement, au chapitre IV, les divergences des résultats obtenus par les auteurs quant au nombre et aux domaines d'existence des composés intermétalliques du système niobium - étain. Celles-ci peuvent s'expliquer par des conditions défavorables pour la formation des composés ou bien par des phénomènes de cinétique.

Nous nous proposons donc d'étudier les conditions de germination et de croissance du composé Nb_3 Sn. Il sera également très intéressant de comparer la cinétique de croissance de Nb_3 Sn dans les couples de diffusion Nb/Sn et Nb/Nb_6 Sn_5.

Enfin, nous grouperons les résultats que nous avons obtenus dans ce chapitre et dans les chapitres XV et XIX avec ceux relevés dans la bibliographie pour donner un diagramme d'équilibre du système Nb - Sn.

I - IDENTIFICATION des PHASES au MICROSCOPE METALLOGRAPHIQUE

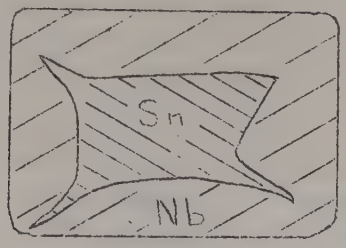
Les phases présentes dans les couches de diffusion sont mises en évidence par oxydation anodique (voir chapitre XI). Ces dernières apparaissent avec les couleurs suivantes :

Nb	:	bleu clair
Nb_3 Sn	:	bleu moyen
Nb_6 Sn_5	:	bleu violet
Nb Sn_2	:	brun à brun violacé
Sn	:	ivoire

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons exposé, au chapitre VII, les détails de l'obtention de t telles couches.

Après une succession de passages au laminoir, la section du tube de niobium obtenu à la forme représentée figure XVI - 1.



- Figure XVI-1 -

Section du tube de niobium, garni d'étain, après réduction en diamètre.

La température des traitements thermiques varie entre 427 et 1 000° C. Afin de suivre les étapes de la diffusion, nous avons fait varier, dans certains cas, la durée du traitement thermique, tout en maintenant l'échantillon à la même température.

L'étude au microscope des échantillons nous a montré que le système Nb-Sn comportait trois phases : $Nb_3 Sn$, $Nb_6 Sn_5$ et $Nb Sn_2$. Nos résultats sont en accord avec ceux de REED et al.(59), ENSTROM et al.(60), LEVINSTEIN et al. (65), ELLIS et al.(63), VUCHT et al.(64). WYMAN et al.(61) avaient observé quatre phases, alors que KOGAN et al.(65) en ont observées deux.

Le tableau XVI - 1 résume les résultats obtenus(1) .

.../.

---

(1) Note relative au tableau XVI - 1 :

- : néant
x : phases présentes

- Tableau XVI-1 -

Phases observées au microscope dans les zones de diffusion du couple Nb/Sn

Température (°C)	Durée du traitement thermique		Nb_3Sn	Nb_6Sn_5	$NbSn_2$	Sn
427	22	h	-	-	x	x
434	310	h	traces ?	traces ?	x	x
510	25	h	-	-	x	x
560	200	h	traces	traces	x	x
610	150	h	traces	traces	x	x
675	30	mn	-	-	x	x
675	20	h	-	-	x	x
710	22	h	-	-	x	x
732	45	h	-	-	x	x
769	10	mn	-	-	x	x
769	2	h	-	-	x	x
769	3	h	-	-	x	x
769	10	h	-	traces	x	x
769	38	h	traces	traces	x	x
769	86	h	traces	traces	x	x
800	5	mn	-	-		
800	2	h	-	traces		
800	17	h	traces	x	x	x
38	20	h	traces	x	x	x
843	10	mn	traces	x	x	x
843	9	h	traces	x	x	x
843	20	h	traces	x	traces	x
843	48	h	x	x	traces	x
843	100	h	x	x	-	x
860	41	h	x	x	traces	x
877	5	mn	-	x		
877	30	mn	traces	x	x	x
877	1,5	h	traces	x	x	x
877	10	h	x	x	traces	x
900	5	mn	traces	x	x	x
900	2	h	x	x	x	x
900	9	h	x	x	x	x
900	30	h	x	x	traces	x
900	72	h	x	x	-	x
900	100	h	x	x	-	x
912	43	h	x	x	-	x
933	11,5	h	x	x	traces	x
939	40	h	x	-	-	x
950	5	mn	x	-	x	x
950	1	h	x	-	traces	x
950	2	h	x	-	traces	x
950	3	h	x	-	traces	x
950	6	h	x	-	-	x
950	16	h	x	-	-	x
950	18	h	x	-	-	x
1 000	5	mn	x	-	-	x
1 000	30	mn	x	-	-	x

A - Limite supérieure du domaine d'existence des composés $Nb_6 Sn_5$ et $Nb Sn_2$

1°/ - Rappel bibliographique

Le tableau XVI - 2 résume les résultats obtenus par les divers auteurs.

Composés	Limite supérieure de stabilité des composés	Références
$Nb Sn_2$ $Nb_6 Sn_5$	840 ± 10 ° C 930 ± 15 ° C	VUCHT et al.(64)
$Nb_2 Sn_3$ $Nb_3 Sn_2$	∿ 840 ° C ∿ 890 ° C	REED et al.(59)
$Nb Sn_2$ $Nb_3 Sn_2$	950 ± 10 ° C 925 ± 5 ° C	LEVINSTEIN et al.(65)
$Nb_2 Sn_3$ $Nb_3 Sn_2$	∿ 1 060 ° C ∿ 1 180 ° C	ENSTROM et al.(60)
$Nb_2 Sn_3$ $Nb_3 Sn_2$	820 ± 3 ° C 915 ± 5 ° C	ELLIS et al.(63)
$Nb_2 Sn_3$ $Nb_2 Sn$	∿ 863 ° C ∿ 690 ° C	WYMAN et al.(61)

- Tableau XVI - 2 -

Limite supérieure de stabilité des composés $Nb_6 Sn_5$ et $Nb Sn_2$ (certains auteurs confondent les composés $Nb Sn_2$ et $Nb_2 Sn_3$, et les composés $Nb_6 Sn_5$ et $Nb_3 Sn_2$).

.../.

2°/ - Résultats de notre étude

a) Limite supérieure de stabilité du composé Nb_6Sn_5

Nous avons observé la formation du composé $Nb_6 Sn_5$ jusqu'à une température de 933 ± 7° C (voir planche XVI - 1).

Au delà de cette température, $Nb_6 Sn_5$ se décompose péritectiquement suivant la réaction :

$$Nb_6 Sn_5 \xrightarrow{933 \pm 7° C} Nb_3 Sn + liq.$$

b) Limite supérieure de stabilité du composé $Nb Sn_2$

Nous avons observé observé la présence du composé $Nb Sn_2$ (voir planche XVI - 6) en quantité importante, dans les échantillons, au-dessous de 843° C. A partir de cette température, et jusqu'à 950° C, ce composé est présent à l'état de traces au cours des premières heures de chauffage. Mais lorsque la durée du traitement thermique augmente, ce composé disparaît peu à peu (voir planches XVI - 1,2,3,4,5,7 et 8). Cela s'explique par la très grande vitesse de formation de $Nb Sn_2$ entre 800 et 843° C. Ainsi, lorsque la température de l'échantillon s'élève pour atteindre la température d'équilibre choisie, il se forme toujours une quantité appréciable de $Nb Sn_2$ à l'interface Nb-Sn.

Sur les planches XVI - 1 et XVI - 4, on distingue très nettement la couche de ce composé formée à l'interface initiale Nb-Sn au cours de la montée en température de l'échantillon. La présence même de $Nb Sn_2$ au sein de la couche de $Nb_6 Sn_5$ constitue d'ailleurs la preuve de ce que nous avançons.

En effet, le diagramme d'équilibre du système (Nb - Sn) laisse prévoir que $Nb Sn_2$ sera en contact, dans ce domaine de température, avec, d'un côté l'étain en excès et, de l'autre, $Nb_6 Sn_5$.

Ainsi, les limites supérieures de stabilité trouvées pour les composés sont les suivantes :

$Nb_6 Sn_5$: 933 ± 7° C
$Nb Sn_2$: 838 ± 6° C

Nos résultats sont donc en bon accord avec ceux de VUCHT et al. (64) et de ELLIS et al. (63).

./...

B - Limite inférieure du domaine d'existence des composés Nb_3Sn, Nb_6Sn_5 et $NbSn_2$

1°/ - Limite inférieure de stabilité du composé $NbSn_2$

Nous avons chauffé pendant 20 heures à 660 ° C un couple de diffusion constitué par un tube de niobium garni d'étain et réduit en diamètre. L'observation au microscope de la section du tube oxydée anodiquement nous a montré la présence du composé $NbSn_2$ à l'interface Nb/Sn (voir planche XVI - 9).

Nous avons alors refroidi très lentement l'échantillon jusqu'à la température ordinaire, en trois jours. L'observation au microscope de la section du tube oxydé anodiquement nous a montré que le composé $NbSn_2$ était toujours présent en quantité légèrement supérieure.

Ainsi, en accord avec les résultats donnés par les auteurs, le composé $NbSn_2$ est stable jusqu'à la température ordinaire.

2°/ - Limite inférieure de stabilité des composés Nb_6Sn_5 et Nb_3Sn

a) Rappel bibliographique

Le tableau XVI - 3 résume les résultats obtenus par les divers auteurs (voir page suivante) :

Composés	Limite inférieure de stabilité des composés	Références
$Nb_3 Sn$ $Nb_3 Sn_2$	∿ 875 ° C ∿ 750 ° C	Reed et al. (59)
$Nb_3 Sn$ $Nb_3 Sn_2$	805 ± 5 ° C 800 ° C	Levinstein et al. (65)
$Nb_3 Sn$ $Nb_3 Sn_2$	∿ 800 ° C ∿ 600 ° C	Enstrom et al. (60)
$Nb_3 Sn$ $Nb_2 Sn$	Stable à la température ordinaire Stable à la température ordinaire	Wyman et al. (61)
$Nb_3 Sn$ $Nb_3 Sn_2$	Stable à la température ordinaire Stable à la température ordinaire	Ellis et al. (63)
$Nb_3 Sn$	Stable à la température ordinaire	Kogan et al. (65 bis)
$Nb_3 Sn$ $Nb_6 Sn_5$	Stable à la température ordinaire Stable à la température ordinaire	Vucht et al. (64)
$Nb_3 Sn$ $Nb_6 Sn_5$	∿ 600 ° C ∿ 600 ° C	Enstrom (85)
$Nb_3 Sn$	Stable à 700 ° C	Svechnikov et al. (67)

- Tableau XVI-3 -

Limite inférieure de stabilité des composés $Nb_3 Sn$ et $Nb_6 Sn_5$
(certains auteurs confondent les composés $Nb_6 Sn_5$ et $Nb_3 Sn_2$ ou $Nb_2 Sn$)

.../.

b) Résultats de notre étude

Nous avons observé la formation de Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 à l'état de traces jusqu'à 560 ° C. Il semble même qu'à une température de 434 ° C, on observe également la formation de ces composés ; mais ces derniers, étant présents en quantité infime à cette température, leur identification certaine au microscope est très délicate.

Ces résultats montrent donc que, pour des températures de chauffage inférieures à 800 ° C, l'obtention de Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 nécessite une durée suffisamment longue du traitement thermique.

Il est très important de remarquer que l'apparition de Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 u-dessous de 800 ° C, s'effectue toujours dans les enclaves créés dans le niobium au cours de la réduction en diamètre du tube (voir planche XVI - 10 et 11).

Nous avons refroidi très lentement, jusqu'à la température ordinaire, un échantillon constitué par un tube de niobium garni d'étain, chauffé préalablement à 769 ° C, pendant 86 heures. Nous n'avons pas observé la disparition des traces de Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 formées.

Ainsi, nous pensons que les composés Nb_3 Sn et Nb_6 Sn_5 sont stables jusqu'à la température ordinaire.

III - INTERPRETATION de ces RESULTATS : CONDITIONS de FORMATION de Nb_3 Sn

La divergence des résultats obtenus par les auteurs quant au domaine d'existence de Nb_3 Sn peut s'expliquer par des conditions défavorables pour la formation de Nb_3 Sn, ou bien par des phénomènes de cinétique.

Nous nous proposons donc d'étudier les conditions de germination et de croissance du composé Nb_3 Sn.

A - Conditions de germination

1°/ - Influence des impuretés à l'interface du couple Nb/Sn

La présence d'une couche continue d'oxyde à l'interface de deux métaux diminue en général d'une façon très sensible le coefficient de diffusion. Dans le cas présent, nous avons éliminé au maximum la couche d'oxyde par attaque chimique par un bain contenant un mélange d'acide nitrique, sulfurique et fluorhydrique. La réduction ultérieure du diamètre du tube provoque des cassures dans la couche d'oxyde pouvant subsister. Cette méthode nous permet donc de réaliser au mieux un contact intime entre les deux métaux Nb et Sn.

.../.

Cependant, nous avons volontairement effectué quelques expériences de diffusion en laissant la couche d'oxyde présente à l'intérieur du tube de niobium. La réduction ultérieure du diamètre du tube garni d'étain a provoqué un morcellement de cette dernière. Nous avons ensuite chauffé l'ensemble. La zone de diffusion observée par micrographie présente alors au début du chauffage, des irrégularités. Puis, lorsque le chauffage se poursuit, la largeur de la zone de diffusion varie beaucoup (voir figure XVI - 12). On observe peu à peu un déplacement de la couche d'oxyde du côté de l'étain en excès (voir planche XVI - 13), où la couche d'oxyde apparaît de la couleur bleu pâle. On constate en outre un certain retard dans la formation des composés.

2°/ - Conditions de germination

Nous avons vu que Nb_3Sn ne peut être observé au-dessous d'une température de chauffage de 800 ° C qu'après une durée du traitement thermique relativement longue. On peut donc supposer que ce retard à la formation de Nb_3Sn s'explique par des conditions de germination défavorables.

Aussi avons-nous disposé à l'interface du couple de diffusion Nb/Sn des "germes" constitués par de la poudre fine de Nb_3Sn. Les résultats obtenus avec ou sans germes sont identiques, ce qui montre bien que le retard à la formation de Nb_3Sn n'est pas dû aux conditions de germination.

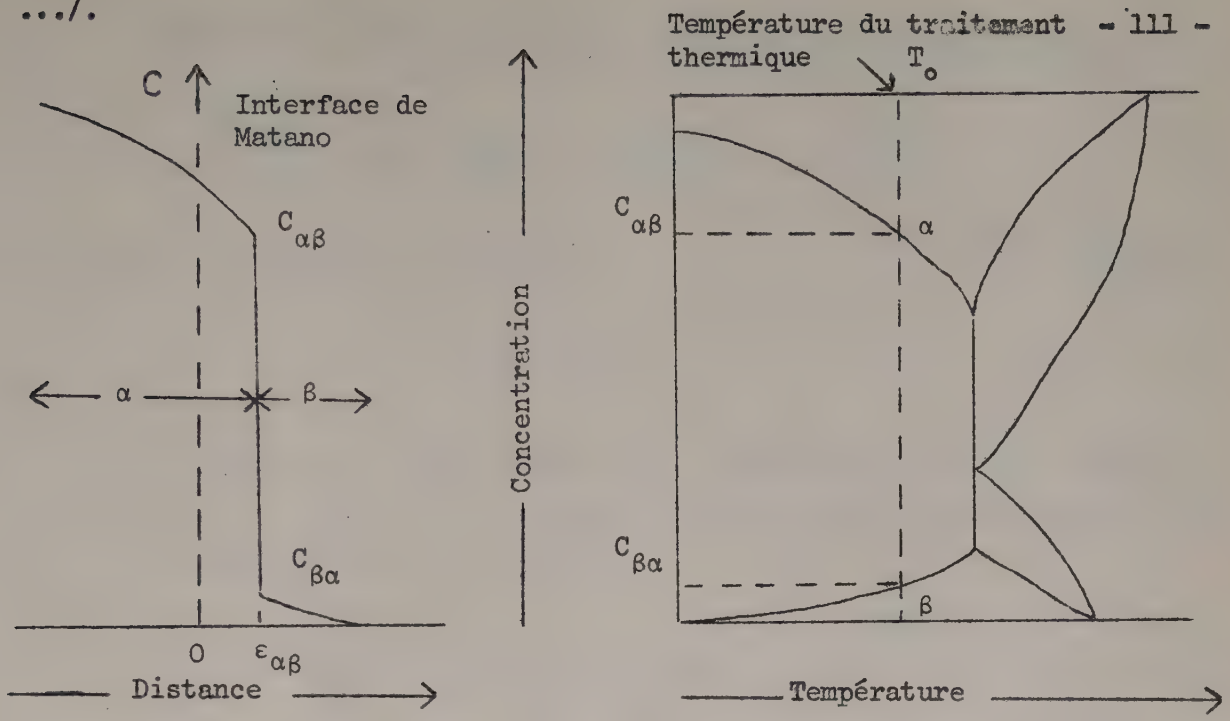
B - Cinétique de croissance de la phase Nb_3Sn

1°/ - Rappel des résultats de KIDSON

KIDSON (86) a proposé une méthode simple et commode permettant d'expliquer l'absence d'une phase dans les expériences de diffusion à l'état solide, alors qu'elle était prévue par le diagramme d'équilibre.

Considérons la diffusion entre deux métaux A et B.

a) Supposons qu'il se forme deux solutions solides α et β (sans phases intermédiaires) (voir figure XVI - 2 de la page suivante).



- Figure XVI-2 - Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe concentration - pénétration pour la diffusion dans un système linéaire biphasé.

Sur une section perpendiculaire au front de diffusion, on observera deux bandes parallèles correspondant aux phases α et β. En effet, d'après la règle des phases, la courbe C (x) doit présenter une discontinuité à l'interface α/β car, en cette interface, la concentration passera brusquement de $C_{\alpha\beta}$ à $C_{\beta\alpha}$, les concentrations $C_{\alpha\beta}$ et $C_{\beta\alpha}$ correspondant aux points d'intersection de l'isotherme T_o avec les courbes de solubilité limite $\alpha \gtrless \alpha + \beta$ et $\beta \gtrless \alpha + \beta$.

Si, au cours de la diffusion, les concentrations $C_{\alpha\beta}$ et $C_{\beta\alpha}$ à l'interface sont constantes et égales aux valeurs d'équilibre, la vitesse de progression de l'interface $\varepsilon_{\alpha\beta}$ est donnée par :

$$\frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left(J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha}\right) \qquad (1)$$

où $J_{\alpha\beta}$ est le flux d'atomes provenant de la phase α et $J_{\beta\alpha}$ le flux provenant de la phase β.

./...

Exprimons dans l'équation (1) les flux $J_{\alpha\beta}$ et $J_{\beta\alpha}$. Il vient :

$$\frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left(\left(- D \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\alpha\beta} - \left(- D \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\beta\alpha} \right) \qquad (2)$$

D, coefficient de diffusion

Effectuons le changement de variable :

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

Puisque nous avons supposé que la concentration était constante à l'interface, D et $\frac{dC}{d\lambda}$ doivent également rester constants en cette interface.

L'équation (2) devient alors :

$$\frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}}{dt} = \left(\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right) \frac{1}{\sqrt{t}} \qquad (3)$$

avec :

$$K = \frac{dC}{d\lambda} = \sqrt{t} \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

En intégrant l'équation (3), il vient :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = 2 \left(\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right) \sqrt{t} \qquad (4)$$

$$\varepsilon_{\alpha_\beta} = A_{\alpha\beta} \sqrt{t}$$

où $A_{\alpha\beta}$ est une constante qui peut être positive, négative ou nulle.

b) Considérons maintenant un système à trois phases. On obtient de la même manière que précédemment les équations :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = 2 \left(\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right) \sqrt{t} \qquad (5)$$

$$\varepsilon_{\beta\alpha} = 2 \left(\frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \right) \sqrt{t} \qquad (6)$$

.../.

On peut alors exprimer facilement l'épaisseur $\delta\beta$ de la phase β, en fonction de $\varepsilon_{\alpha\beta}$ et $\varepsilon_{\beta\gamma}$:

$$\delta_\beta = \varepsilon_{\beta\gamma} - \varepsilon_{\alpha\beta}$$

$$\delta_\beta = 2 \left[\left(\frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} \right) - \left(\frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right) \right] \sqrt{t} \qquad (7)$$

$$\delta_\beta = B_\beta \sqrt{t} \qquad (8)$$

où B_β est une constante positive, négative ou nulle, dépendant de la température.

c) Considérons enfin le cas d'un système à n phases séparées par (n - 1) interfaces. Par analogie avec le cas précédent, on peut écrire, pour la croissance de la j^e phase limitée par les $(j-1)^e$ et $(j+1)^e$ interfaces d'abcisses $\varepsilon_{(j-1),\,j}$ et $\varepsilon_{j,\,(j+1)}$:

$$\varepsilon_{(j-1),\,j} = 2 \left(\frac{(DK)_{j,(j-1)} - (DK)_{(j-1),j}}{C_{(j-1),\,j} - C_{j,\,(j+1)}} \right) \sqrt{t} \qquad (9)$$

$$\varepsilon_{j,\,(j+1)} = 2 \left(\frac{(DK)_{(j+1),\,j} - (DK)_{j,\,(j+1)}}{C_{j,\,(j+1)} - C_{(j+1),\,j}} \right) \sqrt{t} \qquad (10)$$

Ce qui conduit à :

$$\delta_j = 2 \left(\frac{(DK)_{(j+1),j} - (DK)_{j,(j+1)}}{C_{j,(j+1)} - C_{(j+1),j}} \right) - \left(\frac{(DK)_{j,(j+1)} - (DK)_{(j-1),j}}{C_{(j-1),j} - C_{j,(j-1)}} \right) \sqrt{t} \qquad (11)$$

$$\boxed{\delta_j = B_j \sqrt{t}}$$

où B_j est une constante dépendant de la température, positive, négative ou nulle.

.../.

2°/ - Application au cas de la cinétique de croissance du composé Nb_3Sn

a) Vérification de l'équation (12) dans le cas de la croissance de la couche de Nb_3Sn.

D'après l'équation (12), nous pouvons écrire :

$$\delta_{Nb_3\,Sn} = B_{Nb_3\,Sn,\theta}\ \sqrt{t}$$

où $\delta_{Nb_3\,Sn}$ est l'épaisseur moyenne de la couche de Nb_3Sn mesurée sur la partie pratiquement droite de la section de l'interface Nb/Sn (voir figure XVI-1).

Dans le cas des échantillons chauffés en dessous de 800 ° C, $\delta_{Nb_3\,Sn}$ représente l'épaisseur moyenne de la couche de Nb_3Sn dans les enclaves du niobium.

t est la durée, en heures, du traitement thermique et $B_{Nb_3\,Sn,\,\theta}$ est une constante pour une température donnée θ.

Nous nous proposons de vérifier la validité de cette relation.

Dans ce but, nous avons préparé trois séries d'échantillons chauffés à 950°C, 900°C et 843° C, pour lesquels le seul paramètre variable était la durée du traitement thermique. Les échantillons sont obtenus comme nous l'avons exposé au chapitre VII.

L'observation au microscope métallographique de la section des tubes, oxydée anodiquement, nous a permis de mesurer l'épaisseur moyenne de la couche de Nb_3Sn.

Les résultats sont résumés dans les tableaux XVI-4, XVI-5 et XVI-6

- θ = 950°C

t (heures)	$t^{1/2}$ (heure$^{1/2}$)	δ_{Nb_3Sn} (microns)
1	1	∿ 8
2	1,414	∿ 10
3	1,732	∿ 15
6	2,45	∿ 20
16	4	∿ 31
18	4,24	∿ 35

- Tableau XVI-4 -

Valeur de l'épaisseur de la couche de Nb_3Sn pour différentes durées de chauffage à 950°C

- θ = 900°C

t (heures)	$t^{1/2}$ (heures$^{1/2}$)	$\delta_{Nb_3 Sn}$ (microns)
2	1,414	∿ 1
9	3	∿ 2
30	5,47	∿ 4
50	7,07	∿ 5
72	8,48	∿ 6
100	10	∿ 7

- Tableau XVI-5 -

Epaisseur moyenne de la couche de $Nb_3 Sn$ pour différentes durées de chauffage à 900 ° C

- θ = 843°C

t (heures)	$t^{1/2}$ (heure$^{1/2}$)	$\delta_{Nb_3 Sn}$ (microns)
9	3	∿ 0,2
20	4,47	∿ 0,3
48	6,93	∿ 0,4
100	10	∿ 0,6

- Tableau XVI-6 -

Epaisseur moyenne de la couche de $Nb_3 Sn$ pour différentes durées de chauffage à 843 ° C

Nous avons choisi ces températures de telle sorte que coexistent, en plus du niobium et de l'étain en excès, les phases suivantes :

- à 950°C : $Nb_3 Sn$
- à 900°C : $Nb_3 Sn$ et $Nb_6 Sn_5$
- à 843°C : $Nb_3 Sn$, $Nb_6 Sn_5$ et $Nb Sn_2$

.../.

Nous avons représenté sur la figure XVI-3 les valeurs de $\delta_{Nb_3 Sn}$ en fonction de $\sqrt{t}$. Nous obtenons effectivement des droites dont la pente représente la valeur de la constante $B_{Nb_3 Sn, \theta}$.

Ceci vérifie donc bien la relation :

$$\delta_{Nb_3 Sn} = B_{Nb_3 Sn, \theta} \sqrt{t} \qquad (13)$$

b) Signification physique du résultat obtenu par KIDSON

Il est intéressant de discuter la signification physique du résultat obtenu par KIDSON :

$$\delta_j = B_j \sqrt{t}$$

- $B_j > 0$ signifie que l'épaisseur de la phase j croît en fonction de la durée de diffusion, ce qui est évidemment le cas général.

- $B_j < 0$ signifie que l'épaisseur de la phase décroît en fonction du temps. Ce cas ne paraît pas avoir de signification physique, car si l'on considérait une durée de diffusion très faible, l'épaisseur de la phase j devrait décroître dès l'apparition de celle-ci ; la phase j ne peut donc apparaître dans la zone de diffusion.

- $B_j = 0$ signifie que la phase j ne se forme pas au cours de la diffusion.

c) Application au cas de la formation de $Nb_3 Sn$ aux températures inférieures à 800° C.

Dans la discussion précédente, nous pouvons également imaginer le cas où B_j, en l'occurence $B_{Nb_3 Sn}$, est très petit, mais non nul.

Les conditions d'équilibre thermodynamique peuvent être satisfaites sans que la phase $Nb_3 Sn$ ait une épaisseur suffisante pour être observée pratiquement. Dans ce cas, il est alors possible de mettre en évidence la formation de la phase $Nb_3 Sn$ de différentes manières :

- On peut montrer (86) que généralement le coefficient B_j, en l'occurrence $B_{Nb_3 Sn}$, croît avec la température ;

- On peut faire apparaître la phase j ($Nb_3 Sn$) qui n'apparaît pas dans la zone de diffusion (B_j nul ou très faible) en effectuant la diffusion non plus à partir des métaux purs, mais à partir d'une phase i et de l'un des deux métaux de base. B_j peut alors devenir positif et relativement grand.

Nous nous proposons donc maintenant d'étudier expérimentalement ces cas.

./...

d) Etude expérimentale de la variation du coefficient $B_{Nb_3 Sn,\ \theta}$ avec la température

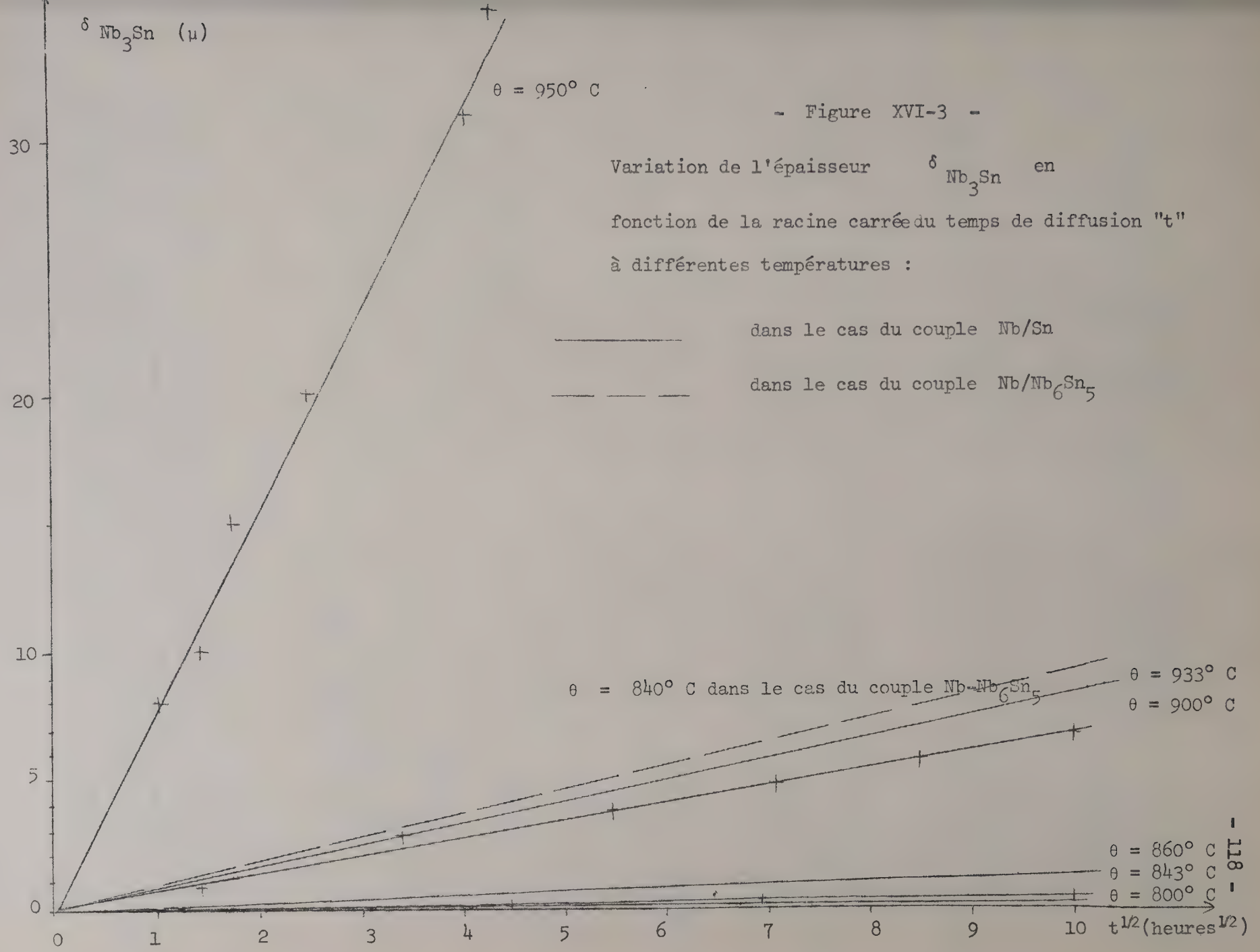
Nous avons tracé, sur la figure XVI-3, la variation de l'épaisseur de la couche de $Nb_3 Sn$ en fonction de la racine carrée de la durée de la diffusion, pour différentes valeurs de la température de chauffage θ. Nous avons précédemment montré que nous obtenons, pour chaque valeur de θ, des droites dont les pentes représentent la valeur du coefficient $B_{Nb_3 Sn,\theta}$.

Le tableau XVI-7 résume les résultats obtenus :

θ (° C)	$B_{Nb_3 Sn,\theta}$ (micron x (heure)$^{-1/2}$)
950	7,9
933	0,87
900	0,71
860	0,15
843	0,03
838	0,025
800	0,02
769	0,01
580	$\neq 0$, mais positif

- Tableau XVI-7 -

Valeur du coefficient $B_{Nb_3 Sn,\theta}$ pour différentes valeurs de la température



- Figure XVI-3 -

Variation de l'épaisseur δ_{Nb_3Sn} en fonction de la racine carrée du temps de diffusion "t" à différentes températures :

——— dans le cas du couple Nb/Sn

— — — dans le cas du couple Nb/Nb_6Sn_5

Nous avons représenté, sur la figure XVI-4, la variation du paramètre $B_{Nb_3 Sn,\theta}$ en fonction de la température de diffusion θ.

On distingue très nettement, sur cette courbe, trois régions :

$\theta > 933$ ° C ; 838 ° C $< \theta <$ 933 ° C ; $\theta <$ 838 ° C .

- $\theta > 933$ ° C

On observe une augmentation très rapide du coefficient de KIDSON $B_{Nb_3 Sn, \theta}$ au delà de 933 ° C. Le processus de formation de $Nb_3 Sn$ est contrôlé par la diffusion de l'étain à travers $Nb_3 Sn$.

- 838 ° C $< \theta <$ 933 ° C

L'augmentation du coefficient $B_{Nb_3 Sn,\theta}$ est beaucoup moins rapide que dans le cas précédent. Dans ce domaine, nous avons, en plus de Nb et Sn en excès les deux composés intermétalliques $Nb_6 Sn_5$ et $Nb_3 Sn$. Le processus de formation de $Nb_3 Sn$ est contrôlé par la diffusion de l'étain à travers ces deux composés.

- $\theta <$ 838 ° C

Le coefficient de KIDSON est très faible dans ce domaine. Il augmente très lentement avec la température de diffusion θ. Dans ce domaine de température, le processus de formation de $Nb_3 Sn$ est contrôlé par la diffusion de l'étain à travers les trois composés intermétalliques : $Nb Sn_2$, $Nb_6 Sn_5$ et $Nb_3 Sn$.

A 560 ° C, nous avons observé la présence de traces de $Nb_3 Sn$. Nous n'avons cependant pas déterminer la valeur du coefficient $B_{Nb_3 Sn,\theta}$. Ce dernier est positif, mais très petit.

c) Détermination expérimentale de la valeur du coefficient $B_{Nb_3 Sn,\theta}$ pour un autre couple de diffusion constitué par le niobium et le composé $Nb_6 Sn_5$.

La courbe C (x) correspondant à la diffusion à partir des métaux purs dépend des coefficients de diffusion D_1, D_2, ... D_n qui caractérisent chaque phase. Il en est de même des coefficients K définis précédemment:

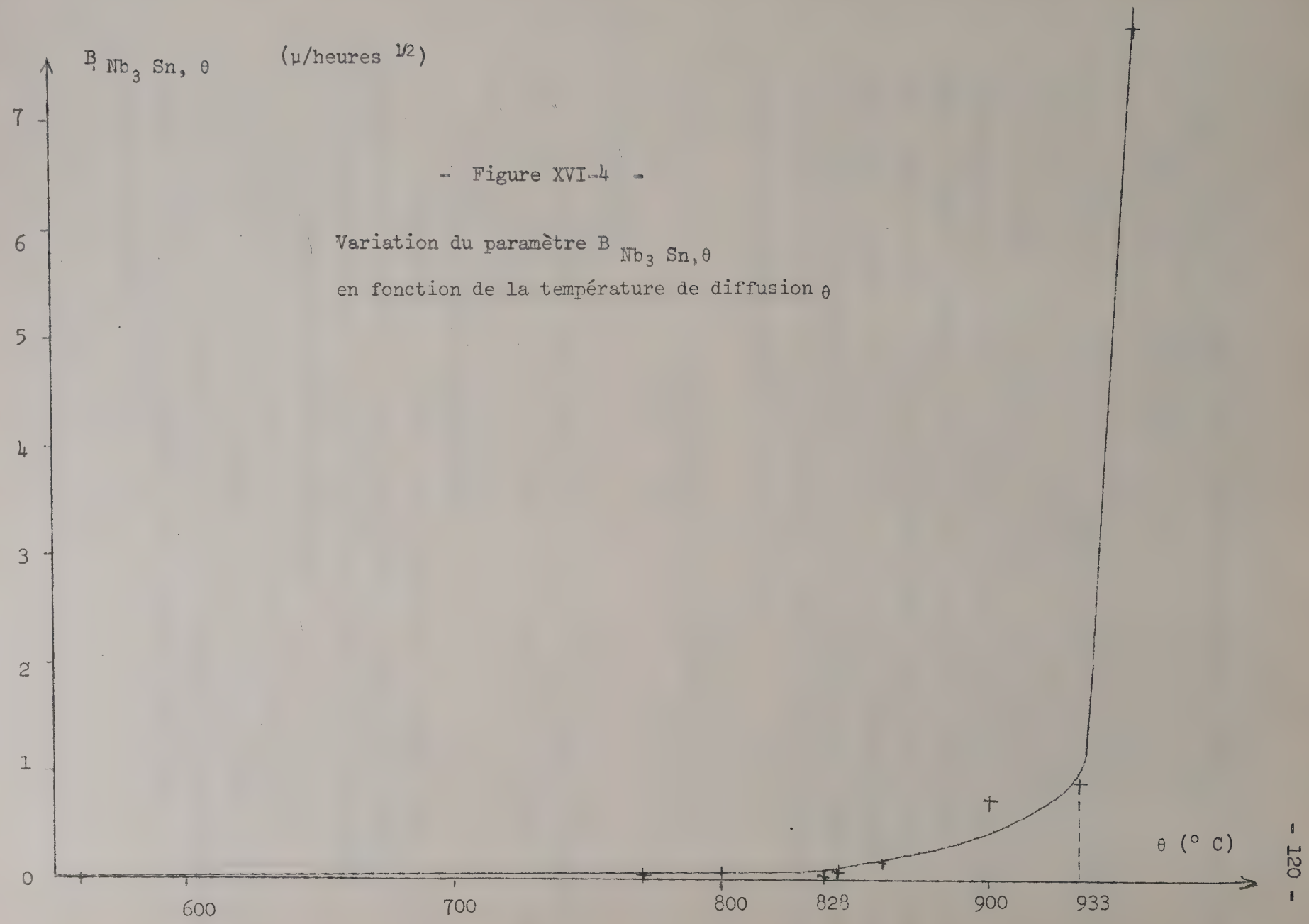
$$K = \sqrt{t}\ \frac{\partial c}{\partial x}$$

Si la diffusion est étudiée à partir d'un couple constitué non plus par les métaux purs, mais par exemple, par la phase i et l'un des deux métaux, la courbe C (x) et le coefficient K seront modifiés. Une telle modification doit entraîner une variation du coefficient B_j d'après les relations (11) et (12).

.../.

- Figure XVI-4 -

Variation du paramètre $B_{Nb_3 Sn, \theta}$
en fonction de la température de diffusion θ



C'est précisément ce que nous nous proposons de vérifier en étudiant la diffusion du couple $Nb/Nb_6\ Sn_5$.

- Préparation du couple $Nb/Nb_6\ Sn_5$ (voir planche XVI - 14)

Nous utilisons un fil de niobium de 0,2 mm de diamètre que nous dégazons par bombardement ionique sous vide primaire, puis par chauffage vers 750 ° C, sous un vide de 10^{-6} mm de mercure. Nous évaporons alors de l'étain sur ce fil que nous chauffons à une température telle que la formation de $Nb_6\ Sn_5$ soit favorisée au maximum (vers 840 ° C). L'étain en excès est vaporisé. Nous obtenons ainsi le couple de diffusion $Nb/Nb_6\ Sn_5$. Portons ensuite ce fil à 750 ° C pendant 7 heures environ. L'étude au microscope montre qu'il s'est formé la phase $Nb_3\ Sn$ dont l'épaisseur moyenne est de 3 µ environ. Il subsiste encore des traces de $Nb_6\ Sn_5$ (voir planche XVI - 15). Si l'on considère, pour simplifier, que la diffusion a eu lieu à 840 ° C pendant 10 heures, le coefficient $B_{Nb_3\ Sn,840°C}$ a alors la valeur suivante (voir figure XVI - 3).

$$B_{Nb_3\ Sn,\ 840°C} = 0{,}96 \text{ micron/heure}^{1/2}$$

IV - CONCLUSIONS

Le désaccord des auteurs quant au domaine d'existence des composés $Nb_3\ Sn$ et $Nb_6\ Sn_5$ nous a conduit à étudier l'influence des conditions de germination et de croissance de ces phases.

1°/ - Les conditions de germination

L'introduction de germes constitués par de la poudre fine de $Nb_3\ Sn$ à l'interface du couple Nb/Sn nous a montré que le retard à la formation de $Nb_3\ Sn$ au-dessous de 800 ° C n'était pas dû aux conditions de germination.

2°/ - Cinétique de croissance des phases

a) Nous avons étudié expérimentalement la variation du coefficient $B_{Nb_3\ Sn,\ \theta}$ en fonction de la température de diffusion θ pour le couple Nb/Sn. Nous avons vérifié que $B_{Nb_3\ Sn,\ \theta}$ augmentait avec θ. Dans le domaine des températures inférieures à 838 ° C, $B_{Nb_3\ Sn,\ \theta}$ augmente assez lentement jusqu'à 933 ° C, puis très rapidement au-dessus de 933 ° C.

.../.

Nous avons, d'autre part, vérifié la loi de croissance, à une température donnée θ, de l'épaisseur $\delta_{Nb_3\,Sn}$ de la couche de $Nb_3\,Sn$ en fonction de la durée de la diffusion :

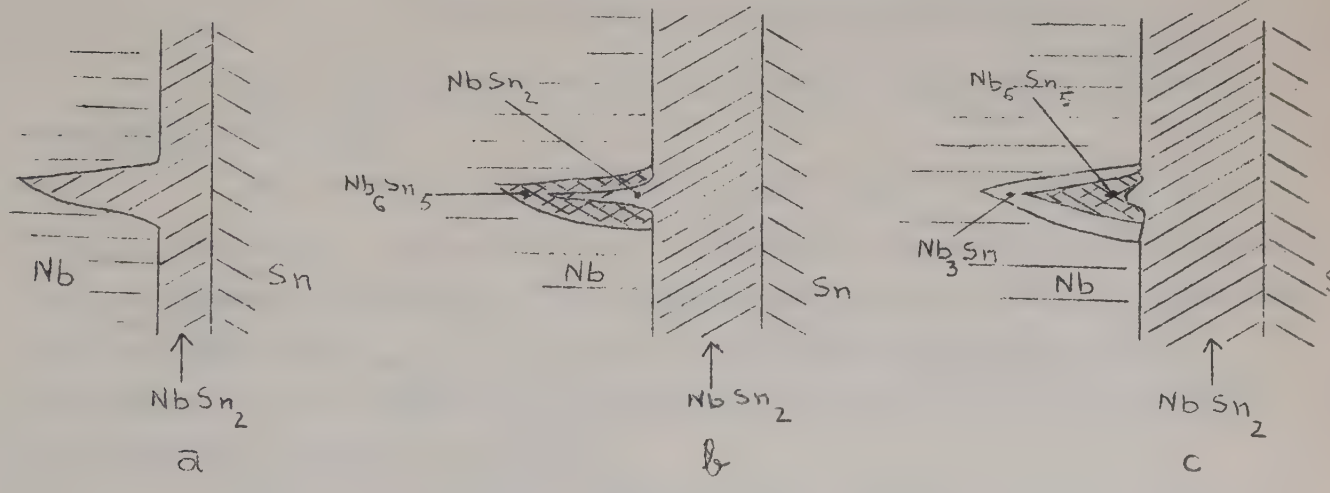
$$\delta_{Nb_3\,Sn} = B_{Nb_3\,Sn,\,\theta} \cdot \sqrt{t}$$

b) Nous avons également déterminé expérimentalement la valeur du coefficient $B_{Nb_3\,Sn,\,\theta}$ pour le couple de diffusion $Nb/Nb_6\,Sn_5$. Cette étude nous a montré que, pour une température de diffusion donnée, le coefficient $B_{Nb_3\,Sn,\theta}$ était très supérieur, dans le cas des couples $Nb/Nb_6\,Sn_5$, à celui des couples Nb/Sn.

Tous les résultats montrent que, pour des températures inférieures à 800 ° C, le coefficient $B_{Nb_3\,Sn,\,\theta}$ étant très petit mais positif, les conditions d'équilibre thermodynamique peuvent être satisfaites sans que la phase $Nb_3\,Sn$ ait une épaisseur suffisante pour être observée pratiquement. Il en est de même de la phase $Nb_6\,Sn_5$.

Il y a des cas où il est possible d'observer effectivement ces phases. Mais il est très important de constater que ces phases apparaissent toujours dans les enclaves créées dans le niobium lors de la réduction en diamètre du tube.

L'observation de la présence de ces composés peut alors s'expliquer ainsi. Considérons la figure suivante :



- Figure XVI-5 -

Mécanisme de formation des composés $Nb_6\,Sn_5$ et $Nb_3\,Sn$ dans les enclaves du Niobium

.../.

Au début du chauffage, il se forme le composé Nb Sn_2, y compris dans l'enclave à l'intérieur du niobium (figure XVI-5a et planche XVI-16) (10 minutes à 769° C).

Au cours du temps, l'épaisseur de la couche de Nb Sn_2 augmente, tant et si bien que l'interface Nb/Nb Sn_2 se déplace vers la gauche de la figure XVI-5. L'enclave se trouve alors isolée de l'étain en excès, et nous sommes pratiquement en présence, à cet endroit, d'un nouveau couple de diffusion Nb/Nb Sn_2 . La diffusion du niobium et de l'étain s'effectue dans une direction perpendiculaire à celle du couple Nb/Sn d'origine. On observe alors la formation de Nb_6 Sn_5 à cette interface, le coefficient $B_{Nb_6 Sn_5, \theta}$ étant supérieur dans ce couple à celui du couple Nb/Sn (voir figure XVI-5b et planches XVI-17 (2 heures à 769° C), et XVI-18 (3 heures à 769° C) et XVI-19 (10 heures à 769° C)). La formation de Nb_6 Sn_5 se poursuit lentement et l'interface Nb_6 Sn_5/Nb Sn_2 se déplace à son tour vers la gauche. On est alors en présence d'un nouveau couple de diffusion Nb/Nb_6 Sn_5. Le coefficient $B_{Nb_3 Sn, \theta}$ étant supérieur pour ce couple à celui du couple Nb/Sn, on observe la formation du composé Nb_3 Sn à l'interface Nb/Nb_6 Sn_5 (voir figure XVI-5c et planches XVI-20 (38 heures à 769° C) et XVI-21 (86 heures à 769° C))

V - DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME NIOBIUM - ETAIN

1°/ - Domaine de stabilité des composés Nb_3 Sn, Nb_6 Sn_5 et Nb Sn_2

a) Limite inférieure du domaine de stabilité

Nous avons montré que le composé Nb Sn_2 était stable jusqu'à la température ordinaire.

Nous avons, en outre vérifié que les composés Nb_6 Sn_5 et Nb_3 Sn se formaient à 560° C et qu'ils étaient observables au microscope. Nous avons mis en évidence la formation de ces composés au-dessous de 560° C, en montrant que le coefficient $B_{Nb_3 Sn, \theta}$, très petit mais positif, augmente avec la température et peut être accru en utilisant un couple de diffusion constitué par l'une des phases et le niobium.

Nous avons également refroidi très lentement (en cinq jours) l'un des échantillons chauffés 38 heures à 769° C qui contenait des traces de

$Nb_3 Sn$ et $Nb_6 Sn_5$. L'observation au microscope à la fin du refroidissement a montré encore la présence des composés $Nb_3 Sn$ et $Nb_6 Sn_5$, toujours à l'état de traces.

b) Limite supérieure du domaine de stabilité

- Nous avons observé la formation de $Nb Sn_2$ jusqu'à 838 $\pm$ 6 ° C. Au-dessus de cette température, $Nb Sn_2$ se décompose péritectiquement suivant la réaction :

$$Nb Sn_2 \rightarrow Nb_6 Sn_5 + \text{Liquide}$$

- De même, le composé $Nb_6 Sn_5$ se décompose au delà de 933 ° C suivant la réaction péritectique :

$$Nb_6 Sn_5 \rightarrow Nb_3 Sn + \text{Liquide}$$

- Enfin, VIELAND (87) observe la première apparition d'une phase liquide lors du chauffage de $Nb_3 Sn$ vers 2 130 $\pm$ 20 ° C, en accord avec les résultats de ELLIS et WILHELM (63).

2°/ - Courbe de solubilité du niobium et de l'étain dans $Nb_3 Sn$

SVECHNIKOV et al.(67) ont montré que la courbe de solubilité du niobium dans $Nb_3 Sn$ est monotone, tandis que la courbe de solubilité de l'étain dans $Nb_3 Sn$ présentait une inflexion vers 900 ° C.

Nous avons également déterminé la courbe de solubilité de Sn dans $Nb_3 Sn$ entre 900 et 1 800 ° C (voir chapitre XIX). Nos résultats sont en bon accord avec ceux de SVECHNIKOV. Nous avons observé un maximum de solubilité de Sn dans $Nb_3 Sn$ à 933 ° C (33 at % Sn).

3°/ - La ligne horizontale correspondant à l'équilibre péritectique :

$$\alpha + L \rightleftarrows \beta$$

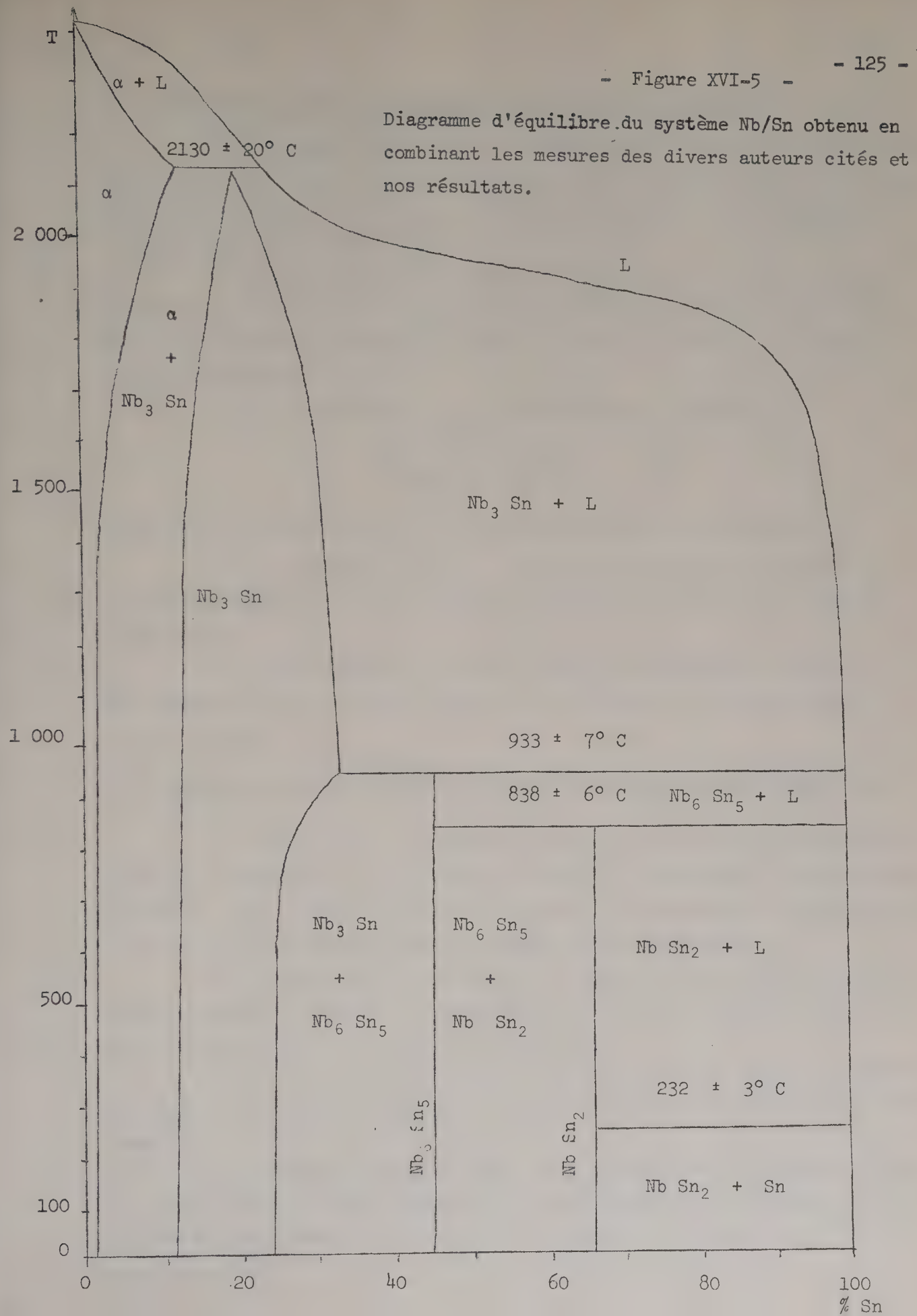
a été déterminé par ELLIS et al.(63) et VIELAND (87).

4°/ - Les courbes de solubilité de l'étain dans le niobium et du niobium dans l'étain ont été étudiées par AGAFONOVA (88), ENSTROM et al.(62) et ELLIS et al.(63).

La figure XVI-5 groupe l'ensemble de tous ces résultats. Le diagramme d'équilibre du système Nb - Sn est très voisin de celui proposé par VUCHT et al.(64) dont il n'en diffère essentiellement que par les courbes de solubilité de Nb et Sn dans $Nb_3 Sn$.

- Figure XVI-5 -

Diagramme d'équilibre du système Nb/Sn obtenu en combinant les mesures des divers auteurs cités et nos résultats.



VI - REMARQUES AU SUJET DU DOMAINE D'EXISTENCE DES COMPOSES Nb_3Sn et Nb_6Sn_5

La divergence des résultats obtenus par les auteurs, quant au domaine d'existence des composés Nb_3Sn et Nb_6Sn_5 est dûe essentiellement à des phénomènes de cinétique. En effet, la vitesse de formation de ces composés aux températures inférieures à 800°C est très faible.

Or les conditions d'équilibre thermodynamique peuvent être satisfaites sans que les phases Nb_3Sn et Nb_6Sn_5 aient une épaisseur suffisante pour être observées pratiquement. Nous avons mis en évidence la formation de Nb_3Sn en montrant que :

1°) Le coefficient $B_{Nb_3Sn,\theta}$ et la loi de la cinétique

$$\delta_{Nb_3Sn} = B_{Nb_3Sn,\theta} \sqrt{t}$$

était petit, mais positif, et qu'il augmentait avec la température.

2°) Le coefficient $B_{Nb_3Sn,\theta}$ devenait bien supérieur, pour une température donnée, dans le cas du couple Nb/Nb_6Sn_5, à sa valeur dans le couple Nb/Sn.

Un refroidissement très lent jusqu'à la température ordinaire des composés Nb_3Sn et Nb_6Sn_5 montre qu'effectivement ces derniers demeuraient stables.

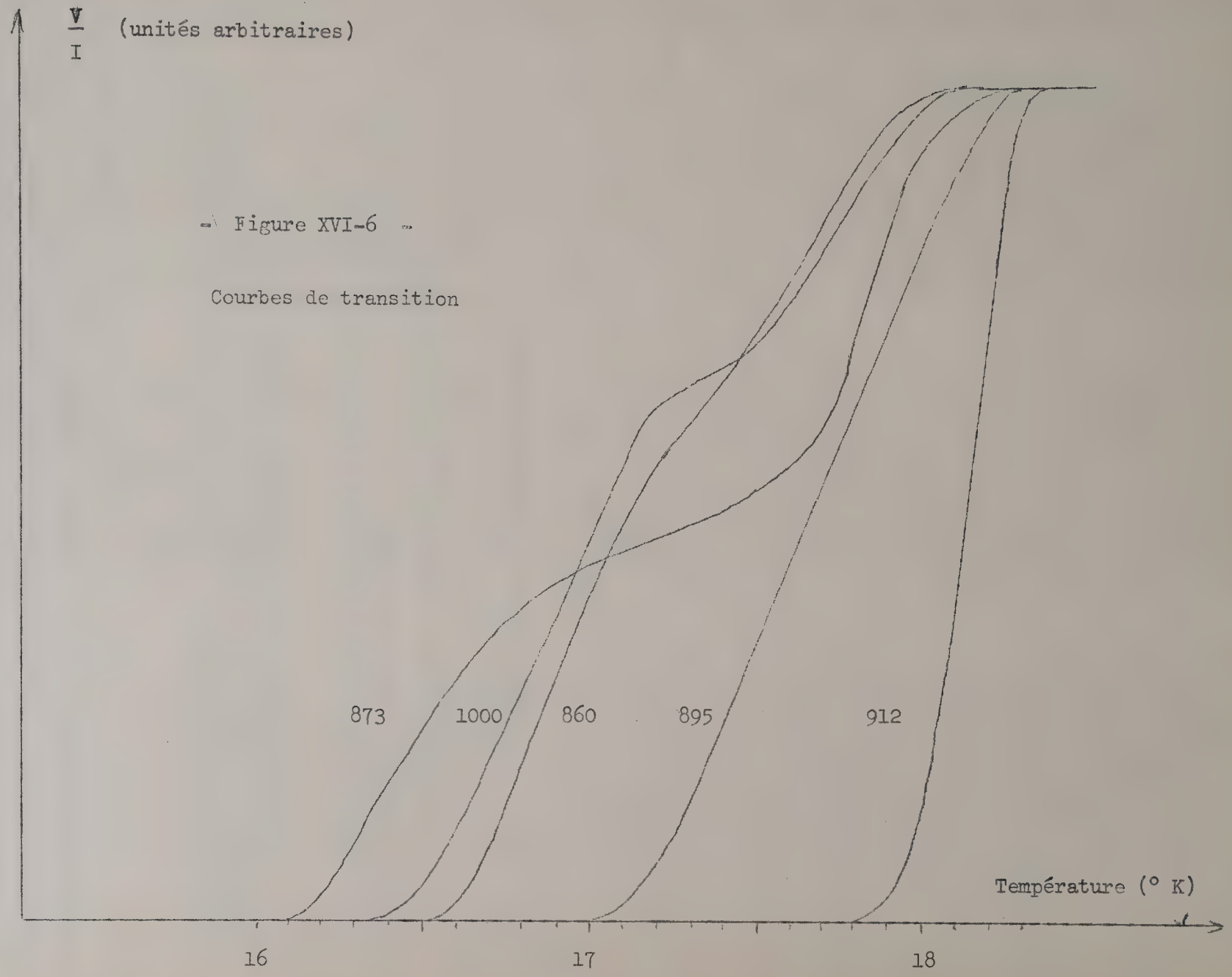
VII - MESURES DE LA TEMPERATURE CRITIQUE DE QUELQUES-UNS DES ECHANTILLONS

La figure XVI - 6 représente les courbes de transition obtenues en mesurant l'apparition d'une tension au moment du passage de l'état supraconducteur à l'état normal. Les valeurs portées en ordonnée sont proportionnelles à la tension. Les températures sont représentées en abscisse.

On remarque que la température de transition est maximale pour l'échantillon chauffé à 912° C. C'est également pour cet échantillon que la largeur ΔT_c du domaine de transition est minimale.

De part et d'autre de cette température de chauffage, la température critique de transition T_c diminue et la largeur ΔT_c du domaine de transition augmente.

Nos résultats montrent donc que la température critique de transition passe par une valeur maximale pour une température de chauffage voisine de 930° C correspondant à un maximum de solubilité de Sn dans Nb_3 Sn (voir chapitre XIX).



- Figure XVI-6 -

Courbes de transition

- C H A P I T R E X V I I -

-:-:-:-:-:-

RESULTAT DES ETUDES METALLURGIQUES

ET DES MESURES DE SUPRACONDUCTIVITE EFFECTUEES SUR

DES FILS DE $Nb_3 Sn$ ($Nb_3 Sn_{1-x} Me_x$) PREPAREES SELON LA METHODE DE KUNZLER

A l'état d'équilibre, les supraconducteurs du type II, dans l'état mixte, sont tels que la densité des lignes de tourbillon est partout la même (voir chapitre II). Le courant global $\vec{j}$ relié au champ par l'équation :

$$\vec{j} = \frac{1}{\mu_o} \text{ rot } \vec{B}$$

est donc nul.

Or, il est important d'obtenir des fils supraconducteurs capables, non seulement de supporter des champs extérieurs élevés lorsqu'ils sont parcourus par de faibles courants, mais aussi de transporter des courants élevés nécessaires à la production de champs intenses.

.../.

./...

Afin d'éviter l'annulation du courant, il faut empêcher l'uniformisation du champ dans le supraconducteur, donc de la densité des lignes de tourbillon. Une structure très hetérogène due à de nombreux défauts du réseau permet d'atteindre ce résultat.

Nous nous proposons d'étudier l'influence de la distorsion du réseau de $Nb_3 Sn$, par introduction d'impuretés, sur les propriétés supraconductrices.

I - PREPARATION et ETUDE de $Nb_3 Sn$

A - Préparation

La température du traitement thermique permettant d'obtenir des fils supraconducteurs possédant des caractéristiques critiques maximales se situe autour de 960 ° C (76) ou de 1 000 ° C (77). Nos échantillons ont été chauffés à 975 ° C pendant 16 heures.

B - Etude des échantillons

1) Les échantillons sont étudiés aux rayons X.

2) La section des tubes est polie puis oxydée anodiquement.

Les planches XVII-1 et XVII-2 montrent que le coeur des tubes est constitué par $Nb_3 Sn$, des traces de $Nb_6 Sn_5$ et du niobium en excès.

C - Mesure de supraconductivité

La courbe XVII-1 représente les caractéristiques critiques d'un des fils obtenus.

II - PREPARATION et ETUDE de $Nb_3 Sn_{0,85} Pb_{0,15}$

A - Préparation

Nos échantillons ont été chauffés à 1 245 ° C pendant 10 heures.

B - Etude des échantillons

1) Les échantillons sont étudiés aux rayons X.

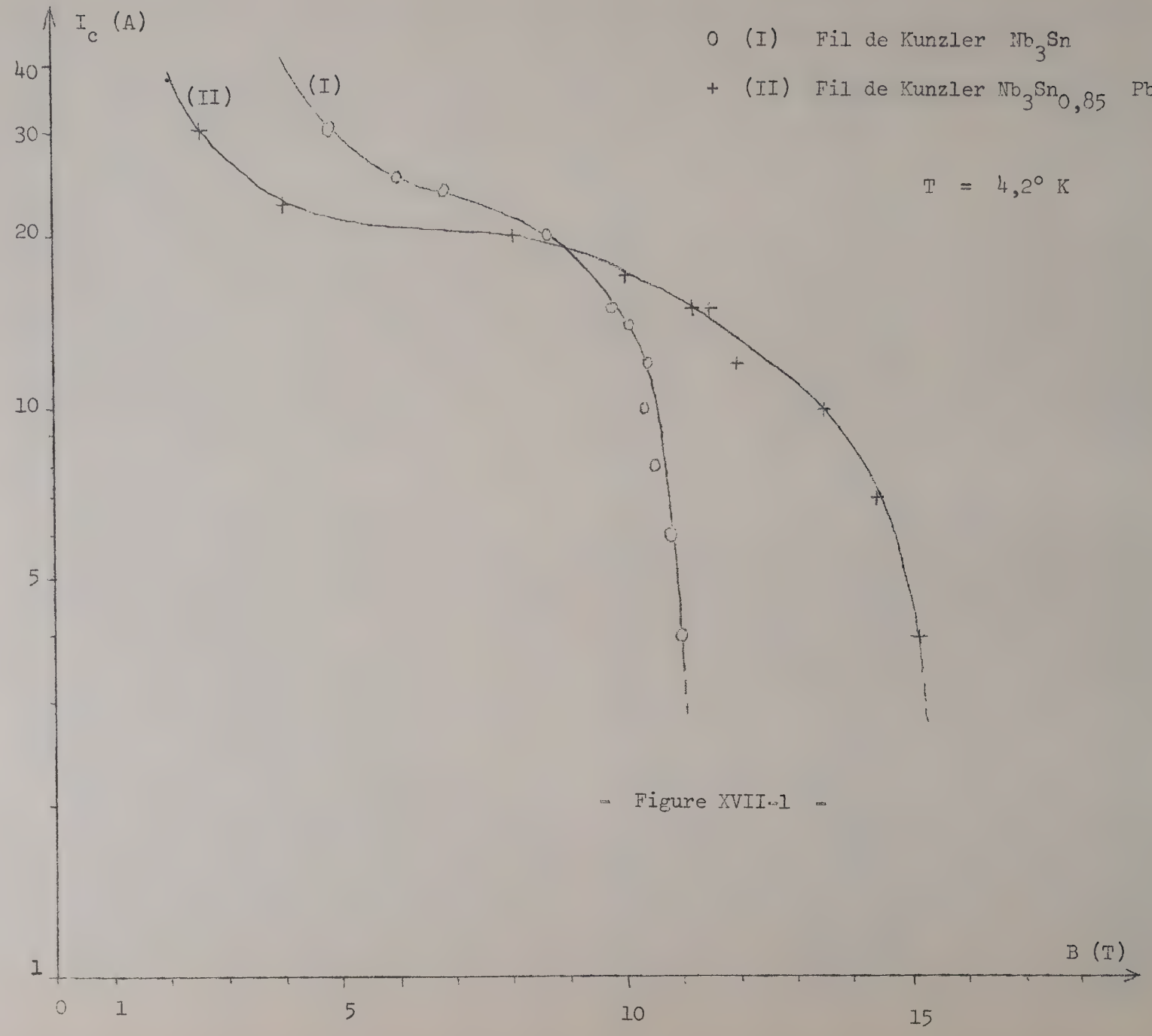
2) La section des tubes est polie puis oxydée anodiquement.

Les planches XVII-3 et XVII-4 représentent des micrographies obtenues sur de tels échantillons.

C - Mesure de supraconductivité

La courbe XVII - I représente les caractéristiques critiques d'un des fils obtenus.

.../.



- Figure XVII-1 -

III - ESSAI d'INTERPRETATION des RESULTATS

A - Aspect cristallographique : distorsion du réseau

a) Calcul des rayons effectifs de Pb et Al dans la structure du tungstène β

PAULING (95) a proposé une relation empirique reliant le paramètre du réseau, a, aux rayons effectifs des métaux A et B dans la structure du tungstène β.

Si $A_3 B$ est la formule générale des composés A - 15, on a :

$$a = 1,7888 \left(\frac{3}{2} R_A + \frac{1}{2} R_B \right)$$

PAULING précise que les rayons effectifs du niobium et de l'étain sont respectivement 1,459 Å et 1,536 Å. Calculons le rayon effectif du plomb dans cette structure. HOLLECK et al. (96) ont mesuré le paramètre du composé $Nb_3 Pb$ (a = 5,270). La relation (1) donne alors :

$$r_{Pb} = 1,516 \text{ Å}$$

De même, WOOD et al. (97) ont mesuré le paramètre du composé $Nb_3 Al$ (a = 5,187). La relation (1) donne alors :

$$r_{Al} = 1,423 \text{ Å}$$

b). Distorsion du réseau

Dans les composés $A_3 B$ ayant la structure du tungstène β, les atomes B forment un arrangement cubique centré avec, comme plus proches voisins, 12 atomes A équidistants ; les atomes A ont deux A comme plus proches voisins, quatre atomes B à une distance un peu plus grande, et huit atomes A encore plus éloignés. Les atomes A et leurs deux voisins A les plus proches, constituent un arrangement linéaire dans trois directions perpendiculaires l'une à l'autre. La distance Nb - Nb dans ces chaînes est notablement plus courte (10 %) que dans le niobium métallique. Il est apparu que certaines caractéristiques de cette structure pouvaient être reliées aux propriétés supraconductrices (98).

La présence de deux types d'atomes B, de rayon atomique différent, crée une distorsion géométrique dans la chaîne de niobium.

.../.

B - Incidence sur les propriétés supraconductrices

L'hétérogénéité créée dans le réseau par la distorsion géométrique dans la chaîne du niobium entraîne une modification des propriétés supraconductrices des composés pseudo-binaires. Ces défauts ainsi introduits ont une influence certaine sur les propriétés supraconductrices.

Cas de $Nb_3 Sn_{0,85} Pb_{0,15}$:

a) Influence sur la température critique

Dans le cas du composé $Nb_3 Sn_{1-x} Pb_x$, T_c passe par un maximum (18,25°C) pour x = 0,15 atome de Pb (99 - 100), puis décroît lorsque x augmente. Or, lorsque x croît, la distorsion est accrue.

On observe donc un maximum pour T_c pour un certain degré de distorsion dans la chaine de Nb.

b) Influence sur l'intensité critique : comparaison avec $Nb_3 Sn$

La figure XVII-1 montre que pour des champs inférieurs à 90 000 gauss, le fil dont l'âme est constituée par $Nb_3 Sn$ (I) possède des caractéristiques supérieures à celui constitué par $Nb_3 Sn_{0,85} Pb_{0,15}$ (II). Pour des champs supérieurs à 90 000 gauss, les caractéristiques du fil (II) sont très supérieures à celles du fil (I).

On peut supposer que la substitution des atomes de plomb aux atomes d'étain , entraînant la formation de défauts dans le réseau, empêche l'uniformisation du champ dans le supraconducteur, donc de la densité des lignes de tourbillon.

- C H A P I T R E X V I I I -

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

RESULTATS DES ETUDES METALLURGIQUES ET DES MESURES DE SUPRACONDUCTIVITE EFFECTUEES SUR LES ECHANTILLONS MASSIFS

Nous exposerons successivement, dans ce chapitre, les résultats des études métallurgiques et physiques que nous avons effectuées sur les échantillons massifs préparés au laboratoire.

A - Composés du type A - 15

I - SYSTEME Ti - Hg : PREPARATION et ETUDE DE γ - Ti_3 Hg

A - Préparation de γ - Ti_3 Hg

1°/ - Données fournies par la littérature

PIETROKOWSKY (89) précise que le composé γ - Ti_3 Hg est stable dans le domaine de température 538 - 760° C.

./...

2°/ - Purete des métaux employés

- Titane en granules à 99,9 % (Provenance : Koch-Light Laboratoires LTD).
- Mercure à 99,9999 % (Provenance : Koch-Light Laboratoires LTD).

3°/ - Traitement thermique

On comprime les granules de titane sous forme d'un petit cylindre que l'on place dans une ampoule de quartz avec la quantité de mercure nécessaire pour réaliser la stoéchiométrie. Les parois du tube de quartz scéllé doivent être suffisamment épaisses pour pouvoir résister à la pression de vapeurs de mercure créée lors du chauffage.

Le tube de quartz est alors introduit dans le four lorsque celui-ci a atteint une température d'équilibre de 705 ° C. On chauffe alors pendant 100 heures à 705 ° C et on trempe l'échantillon dans un bain d'azote liquide (voir les détails des processus de chauffage et de trempe au chapitre IX).

B - Identification des phases aux rayons X

1°/ - Données fournies par la littérature

PIETROKOWSKY a montré que le composé γ - $Ti_3 Hg$ avait la structure du tungstène β avec un paramètre :

$$a = 5,1888 \pm 0,0001 \text{ Å}$$

2°/ - Enregistrement du diagramme aux rayons X sur film par la méthode de DEBYE-SCHERRER (voir détails chapitre X)

Nous avons utilisé la radiation filtrée du cuivre. Le diagramme obtenu est reproduit à la planche XVIII-1A.

3°/ - Identification des phases présentes dans l'échantillon

Le tableau XVIII-1A donne l'interprétation du diagramme obtenu. Le composé γ - $Ti_3 Hg$, qui constitue la phase essentielle est identifiée grâce aux raies données par les plans (h k l) suivants :

(110), (200), (210), (211), (220), (310), (320), (321), (400), (411) et (330), (420), (421), (332), (422), (510) et (431), (520) et (432), (521), (440), (530) et (433), (610), (611) et (532), (620).

.../.

d_{hkl} observée	$I_{observée}$	γ - Ti_3Hg			Ti			Raies étrangères
		h k l	$d_{calculée}$	I/I_o	h k l	$d_{calculée}$	I/I_o	
3,62	F	110	3,645	80				
3,38	Tf							——
2,99	Tf							——
2,57	F	200	2,576	80				
2,34	Mf				002	2,342	26	
2,31	MF	210	2,310	60				
2,24	M				011	2,244	100	
2,11	TF	211	2,111	100				
2,07	Tf							——
1,827	M	220	1,825	50				
1,728	f				012	1,726	19	
1,636	MF	310	1,634	60				
1,436	M	320	1,434	40				
1,385	TF	321	1,383	100				
1,330	f				103	1,332	16	
1,297	MF	400	1,296	60				
1,223	F	411,330	1,222	70				
1,159	F	420	1,158	80				
1,133	MF	421	1,132	60				
1,106	F	332	1,105	80				
1,058	MF	422	1,058	60				
1,017	F	510,431	1,017	80				
0,9630	M	520,432	0,9629	40				
0,9465	TF	521	0,9464	100				
0,9167	MF	440	0,9167	60				
0,8895	F	530,433	0,8894	70				
0,8795	f				015	0,8796	4	
0,8528	M	610	0,8527	20				
0,8415	TF	611,532	0,8416	100				
0,8208	MF	620	0,8204	60	213	0,8211	12	
0,8007	F		0,8006	80	302	0,8005	9	

Tableau XVIII - 1 A : Interprétation du diagramme de rayons X de l'échantillon Ti - Hg

L'échantillon possède , en outre, un excès de titane que nous avons identifié grâce aux raies données par les plans (h k l) suivants :

(002), (011), (012), (103), (015), (213), (302).

Le diagramme de rayons X comporte, en plus, trois raies étrangères de très faible intensité dont nous n'avions pu établir l'origine.

C - Mesures de supraconductivité sur cet échantillon

Cet échantillon n'a pas été trouvé supraconducteur au-dessus de 2° K.

II - SYSTEME Zr - Hg : PREPARATION de $Zr_3 Hg$

A - Préparation de $Zr_3 Hg$

1°/ - Données fournies par la littérature

PIETROKOWSKY (89) n'indique pas l'existence d'une transformation de $Zr_3 Hg$ au cours d'un refroidissement.

2°/ - Pureté des métaux employés

- Zirconium en poudre (bonne pureté : cachet Koch-Light Laboratoires LTD).
- Mercure à 99,9999 % (cachet Koch-Light Laboratoires LTD).

3°/ - Traitement thermique

On comprime le zirconium en poudre sous forme de petits cylindres que l'on scelle sous vide dans une ampoule de quartz avec la quantité de mercure nécessaire pour réaliser la stoéchiométrie.

L'ampoule est chauffée pendant 100 heures à 825 ° C. On la laisse ensuite refroidir lentement dans le four, une heure environ.

B - Identification des phases aux rayons X

1°/ - Données fournies par la littérature

PIETROWSKY (89) a montré que le composé $Zr_3 Hg$ avait la structure du tungstène β avec un paramètre :

$$a = 5,5583 \pm 0,0002 \ \text{Å}$$

2°/ - Enregistrement sur film du diagramme aux rayons X par la méthode DEBYE-SCHERRER (voir chapitre X)

Nous avons utilisé la radiation filtrée du cuivre. Le diagramme obtenu est reproduit à la planche XVIII-2.

3°/ - Identification des phases présentes dans l'échantillon

Le tableau XVIII-2 donne l'interprétation du diagramme obtenu. Ce tableau montre qu'il existe au moins quatre phases dans cet échantillon :

a) Le composé $Zr_3 Hg$ est identifié grâce aux raies données par les plans (h k l) suivants :

(110), (200), (210), (211), (220), (310), (320), (321), (400), (320) et (411), (420), (421), (332), (422), (431) et (510), (432) et (520), (521), (440), (532) et (611).

b) Le composé Zr Hg est identifié par les raies données par les plans (h k l) suivants :

(100), (101), (110), (002), (111), (200), (211), (103), (202), (220), (004) et (203), (301), (222), (114).

Ces deux composés sont en proportion importante dans l'échantillon.

c) Zr - α : il existe du zirconium en excès sous la forme α. Nous l'avons identifié grâce aux raies données par les plans (h k l) suivants :

(100), (002), (101), (102), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104) (203), (210), (114), (105), (213).

d) Zr - β : la proportion de zirconium sous cette forme est infime. Nous l'avons identifiée par les plans suivants :

(110), (200), (211), (220), (310), (321).

e) Il existe, en outre, neuf raies étangères dont nous n'avons pu expliquer la présence.

C - Mesures de supraconductivité sur cet échantillon

Cet échantillon n'a pas été trouvé supraconducteur au-dessus de 2° K.

Tableau XVIII-2A : Interprétation du diagramme de rayons X de l'échantillon Zr - Hg

d_{hkl} Observée	I Observée	Zr-α			Zr_3Hg			Zr Hg			Zr-β		
		hkl	d Calculée	I/I$_o$	HKL	d calculée	I/I$_o$	hkl	d calculée	I/I$_o$	hkl	d calculée	I/I$_o$
3,92	MF				110	3,95	60						
3,10	M							100	3,15	40			
2,78	F	100	2,798	33	200	2,79	70						
2,57	f	002	2,573	32							110	2,58	100
2,50	TF				210	2,50	80	101	2,52	100			
2,46	M	101	2,459	100									
2,27	TF				211	2,27	100						
2,22	F							110	2,22	80			
2,08	MF							002	2,08	60			
1,96	MF				220	1,96	40	111	1,96	40			
1,896	f	102	1,894	17									
1,822	Tf										200	1,82	20
1,762	M				310	1,76	40						
1,571	M							200	1,57	40			
1,539	MF				320	1,54	60						
1,490	F				321	1,435	80				211	1,49	60
1,461	f	103	1,463	18									
1,394	MF	200	1,399	3	400	1,391	60						
1,370	f	112	1,368	18									
1,348	f	201	1,350	12									
1,330	F							211	1,331	80			
1,313	M				330-411	1,311	40						
1,292	Tf										220	1,29	10
1,285	Tf	004	1,287	4									
1,270	F							103	1,271	70			
1,255	F							202	1,254	70			
1,245	MF				420	1,243	60						
1,225	Tf	202	1,229	4									
1,214	MF				421	1,213	60						
1,186	MF				332	1,185	60						
1,170	Tf	104	1,169	3									

Suite ... Tableau XVIII - 2A Interprétation du diagramme de rayons X de l'échantillon Zr - Hg

d hkl Observée	I Observée	Zr-α hkl	Zr-α d calculée	Zr-α I/I$_o$	Zr_3 Hg hkl	Zr_3 Hg d calculée	Zr_3 Hg I/I$_o$	Zr Hg hkl	Zr Hg d calculée	Zr Hg I/I$_o$	Zr-β hkl	Zr-β d calculée	Zr-β I/I$_o$
1,160	Tf										310	1,16	20
1,132	M				422	1,133	20						
1,111	M							220	1,110	40			
1,085	MF	203	1,0842	4	431 - 510	1,089	50						
1,059	Tf	210	1,0588	2									
1,040	M							004 - 203	1,044	40			
1,030	MF				432 - 520	1,033	60						
1,011	F				521	1,015	80	301	1,013	40			
1,004	Tf	114	1,0063	3									
0,9826	F				440	0,9829	70	222	0,9812	60			
0,9662	Tf	105	0,9660	4							321	0,97	30
0,9450	MF							114	0,9449	60			
0,9020	TF	213	0,9003	5	532 - 611	0,9020	100						

III - SYSTEME V - Pd : PREPARATION et ETUDE de V_3 Pd

A - Préparation de V_3 Pd

1°/ - Données fournies par la littérature

KÖSTER et HAEHL (90) précisent que le composé V_3 Pd se forme par réaction péritectoïde à 840 ° C et que le domaine d'existence de ce composé semble très petit.

2°/ - Pureté des métaux employés

- Vanadium en poudre : pureté 99,5 % (cachet Koch-Light Laboratoires LDT)
- Palladium en poudre : pureté 99,98 % (cachet S.A. Foray-Meschenmoser).

3°/ - Traitement thermique (voir détails chapitre IX)

Le mélange bien homogénéisé des deux métaux en poudre, en proportion stoéchiométrique, est comprimé, puis scellé sous vide dans une ampoule de quartz.

On chauffe alors l'échantilllon pendant 45 heures à 1 000 ° C, puis pendant 132 heures à 793 ° C.

B - Identification des phases aux rayons X

1°/ - Données fournies par la littérature

KÖSTER et HAEHL (90) ont montré que le composé V_3 Pd avait la structure du tungstène - β avec un paramètre :

$$a = 4{,}806 \text{ kX} = 4{,}806 \times 1{,}00202 \text{ Å}$$

2°/ - Enregistrement sur film du diagramme aux rayons X par la méthode DEBYE-SCHERRER (voir chapitre X)

Nous avons utilisé la radiation filtrée du cuivre. Le choix de cette anticathode n'est pas convenable, car cette radiation produit, sur le vanadium, une émission de rayonnement de fluorescence qui voile le film. Il aurait donc été préférable de recourir à la radiation Cr Kα , mais notre laboratoire ne disposait pas de l'équipement nécessaire.

Le diagramme obtenu est reproduit à la planche XVIII-3.

3°/ - Identification des phases présentes dans l'échantillon

Nous avons pu mettre en évidence la présence du composé V_3 Pd dans l'échantillon que nous avions préparé. Il y a également du vanadium et du palladium en excès.

C - Mesures de supraconductivité

Cet échantillon n'a pas été trouvé supraconducteur au-dessus de 2°K.

./...

B - COMPOSES du TYPE C - 15

INTRODUCTION

Nous avons vu, chapitre III, que la structure cubique du type $Mg\ Cu_2$ était particulièrement favorable pour la supraconductivité.

I - SYSTEME Mo - Zr : PREPARATION et ETUDE de $Mo_2\ Zr$

A - Préparation de $Mo_2\ Zr$

1°/ - Données fournies par la littérature

OMAGALA, PHERSON et HANSEN (91) indiquent que le composé intermétallique $Mo_2\ Zr$ se forme par réaction péritectique à 1 880° C.

$$\text{Liq} + \text{solution solide riche en molybdène} \xrightarrow{1\ 880°C} Zr\ Mo_2$$

2°/ - Pureté des métaux employés

- Molybdène en poudre : pureté 99,95 % (cachet S.A. Foray-Meschenmoser).
- Zirconium en poudre : qualité "poudre photo" (cachet Koch-Light Laboratoire LTD).

3°/ - Traitement thermique

Le mélange, bien homogénéisé, des deux métaux en poudre, en proportion stoéchiométrique, est comprimé puis scellé sous vide dans une ampoule de quartz.

L'échantillon est alors chauffé pendant 72 heures à 1 440 °C .

B - Identification des phases présentes aux rayons X

1°/ - Données trouvées dans la littérature

DUVEZ et JORDAN (92) précisent que le composé $Zr\ Mo_2$ a la structure de $Mg\ Cu_2$ (type C - 15) avec un paramètre :

$$a = 7{,}58\ \text{Å}$$

.../.

2°/ - Enregistrement sur film du diagramme aux rayons X par la méthode DEBYE-SCHERRER (voir chapitre IX)

Nous avons utilisé la radiation filtrée du cuivre. Le diagramme obtenu est reproduit planche XVIII - 1 B.

3°/ - Identification des phases présentes dans l'échantillon

Le tableau XVIII-1 B donne l'interprétation du diagramme obtenu.

- La phase principale est constituée par une solution solide (Mo, Zr) riche en molybdène (phase γ) identifiée par les raies données par les plans (h k l) suivants :

(110), (200), (211), (220), (310), (222), (321).

- IL existe, en outre, en quantité moindre, le composé intermétallique $Mo_2 Zr$ identifié par les raies données par les plans suivants :

(220), (311), (222), (422), (333) et (511), (440), (533), (622), (642), (553) et (731), (555) et (751), (840).

- Le diagramme comporte, en outre, trois raies de faible intensité dont nous n'avons pu expliquer la présence.

C - Mesures de supraconductivité sur cet échantillon

Cet échantillon n'a pas été trouvé supraconducteur au-dessus de 2°K.

d_{hkl} observée	I/I_o	(Mo, Zr) (γ)			Mo_2Zr		
2,685	mf				220	2,69	20
2,28	m				311	2,28	100
2,24	TF	110		100			
2,18	m				222	2,18	40
1,82	Tf						
1,70	Tf						
1,58	F	200		21			
1,54	mf				422	1,54	10
1,46	m				333,511	1,46	40
1,39	Tf						
1,34	m				440	1,342	40
1,295	F	211		39			
1,154	mf				533	1,154	10
1,142	mf				622	1,143	10
1,119	m	220		11			
1,015	F	310		17	642	1,015	5
0,989	mf				553,731	0,989	10
0,916	m	222		7			
0,877	mf				555,751	0,877	10
0,849	F large	321		26	840	0,851	10

- Tableau XVIII-1 B -

Interprétation du diagramme de rayons X de l'échantillon Mo-Zr

II - SYSTEME Nb - Be : PREPARATION de $Nb\ Be_2$

A - Préparation de $Nb\ Be_2$

1°/ - Données fournies par la littérature

SANDS, ZALKIN et KRIKORIAN (93) ont montré que le composé intermétallique $Nb\ Be_2$ se formait par chauffage vers 1 350 - 1 500° C pendant 20 minutes.

2°/ - Pureté des métaux employés

- niobium en poudre : pureté 99,5 % (cachet Alfa Inorganics).
- béryllium en poudre : pureté 99,9 % (cachet S.A. Foray-Meschenmoser).

3°/ - Traitement thermique

Nous avons rencontré de grandes difficultés dans l'élaboration de ce composé. Nous avons dû placer l'échantillon constitué par le mélange comprimé des métaux en poudre, en proportion stoéchiométrique, dans un tube de niobium scellé.

Nous avons chauffé lentement cet échantillon, par paliers, pendant 40 minutes à 970° C, pendant 30 minutes à 1 160° C et pendant 42 heures à 1 350° C.

L'échantillon ainsi chauffé a été ensuite trempé.

B - Identification des phases présentes aux rayons X

1°/ - Données fournies par la littérature

SANDS, ZALKIN et KRIKORIAN (93) ont établi que le composé $Nb\ Be_2$ était cubique à faces centrées, le groupe spacial étant F d 3 m ; ils ont trouvé comme paramètre de la maille :

$$a = 6{,}535\ \text{Å}$$

2°/ - Enregistrement du diagramme de rayons X sur film par la méthode DEBYE-SCHERRER

Nous avons utilisé la radiation filtrée du cuivre. Le diagramme obtenu est reproduit planche XVIII-2B.

3°/ - Identification des phases présentes dans l'échantillon

L'interprétation du diagramme obtenu montre la présence de niobium en excès (en petite quantité) et de $Nb\ Be_2$ qui constitue la phase essentielle.

C - Mesures de supraconductivité sur cet échantillon

Cet échantillon n'a pas été trouvé supraconducteur au-dessus de 2°K.

.../.

d_{hkl} observée	$I_{observée}$	Nb			Be			$Nb - Be_2$		
		h k l	$d_{calculée}$	I/I_o	h k l	$d_{calculée}$	I/I_o	h k l	$d_{calculée}$	I/I_o
3,76	F							111	3,77	100
2,34		110	2,349	100						
2,31								220	2,31	90
1,97								311	1,97	70
1,64		200	1,65	20				400	1,633	
1,501								331	1,499	
1,331								422	1,333	

- Tableau XVIII - 2 B -

Interprétation du diagramme de rayons X de l'échantillon Nb - Be

- C H A P I T R E X I X -

-:-:-:-:-:-:-

ETUDE PARTICULIERE DES ALLIAGES NIOBIUM-ETAIN

L'étude du diagramme d'équilibre du système niobium - étain nous a conduit à préparer des échantillons massifs.

Nous avons exposé, au chapitre IX, la méthode générale de préparation des échantillons scellés sous vide dans un tube de quartz.

L'identification des phases présentes est effectuée au moyen des rayons X et par observation au microscope.

I - ETUDES METALLURGIQUES

A - Identification des phases aux rayons X

Nous avons exposé, au chapitre X, le plan de notre étude. La planche XIX-1 reproduit le diagramme obtenu sur film par la méthode DEBYE-SCHERRER, en utilisant la radiation λ Cu Kα, dans le cas d'un échantillon chauffé à 1 200° C, constitué par la phase $Nb_3 Sn$.

.../.

./...

B - Identification des phases au microscope métallographique

Nous avons exposé, au chapitre XI, le procédé d'oxydation anodique des échantillons.

Les couleurs obtenues pour chacune des phases, sont légèrement différentes de celles obtenues dans le cas des échantillons constitués par des couches de diffusion :

- Nb	:	bleuâtre
- Nb_3 Sn	:	bleu ciel
- Nb_6 Sn_5	:	pourpre
- Nb Sn_2	:	rouge brique à rose
- Sn	:	jaune paille à ivoire

(voir planche XIX-2)

C - Dosage

Nous avons exposé, au chapitre XII, la méthode de dosage que nous avons employée. La précision obtenue est de ± 0,2 % pour le dosage gravimétrique du niobium et de ± 0,1 % pour le dosage iodométrique de l'étain. Les méthodes de dosages spectrophotométiques donnent une précision de ± 0,7 % (71) alors que l'emploi de la microsonde de CASTAING permet une précision de ± 3 % en poids (60).

D - Résultats

L'échantillon est introduit dans le four lorsque l'équilibre de température de ce dernier est atteint. Les échantillons sont trempés dans l'eau glacée salée après traitement thermique.

Le tableau XIX-1 résume les résultats obtenus.

1°/ - Observation des phases pour différentes températures et concentrations

Les phases observées dans chacun des échantillons correspondent bien au diagramme d'équilibre que nous avons représenté au chapitre XVI, figure XVI-5.

.../.

./...

Proportion initiale des métaux	Température de chauffage (°C)	Durée (heures)	Phases observées
3 Nb : Sn	2 000	4	Nb_3Sn, Nb
3 Nb : Sn	1 500	6	Nb_3Sn, Nb
3 Nb : Sn	1 300	18	Nb_3Sn
3 Nb : Sn	1 200	40	Nb_3Sn
3 Nb : Sn	1 100	48	Nb_3Sn
3 Nb : Sn	1 000	150	Nb_3Sn
3 Nb : 2 Sn	1 000	100	Nb_3Sn, Sn
3 Nb : 2 Sn	945	200	Nb_3Sn, Sn
3 Nb : 2 Sn	925	200	Nb_3Sn, Nb_6Sn_5, Sn
3 Nb : 2 Sn	850	200	Nb_3Sn, Nb_6Sn_5, $NbSn_2$ (traces)
3 Nb : 2 Sn	825	72	Nb_3Sn, Nb_6Sn_5, $NbSn_2$, Nb
3 Nb : 2 Sn	800	200	Nb_3Sn, Nb_6Sn_5, $NbSn_2$, Nb, Sn
2 Nb : 3 Sn	650	88	Nb_3Sn (traces), Nb_6Sn_5, $NbSn_2$, Sn

- Tableau XIX-1 -

Détails de préparation des échantillons massifs Nb-Sn et phases observées

2°/ - Détermination de la solubilité de l'étain dans Nb_3Sn

1) - Mode opératoire

- Obtention des échantillons : nous partons d'un mélange de niobium et d'étain en poudre, contenant entre 34 et 37,5 at % d'étain, que l'on comprime. Le petit barreau obtenu est scellé sous vide dans un tube de quartz.

Lorsque le four a atteint la température désirée, on introduit l'échantillon par l'intermédiaire du sas représenté figure VII-1. A la fin du traitement thermique, l'échantillon est sorti rapidement du four par passage dans le sas, puis trempé dans un bain contenant de l'eau, de la glace et du sel.

.../.

2) - Contrôle des phases présentes au microscope métallographique : l'échantillon est coupé en trois morceaux. Le premier morceau est poli, oxydé anodiquement, puis observé au microscope métallographique.

- Mise en solution de l'étain en excès : le second morceau est réduit en poudre très fine et placé dans un becher de 50 cm^3 de forme haute. On attaque pendant 6 heures, vers 70° C, par HCl concentré. Le résidu est lavé par HCl concentré, puis par H_2 O, et filtré sur papier, puis séché. On obtient ainsi uniquement le composé Nb_3 Sn_x.

- Dosage de l'étain : on attaque l'alliage selon la méthode décrite au chapitre XII et on dose l'étain par iodométrie et le niobium par gravimétrie.

3) - Résultats

Le tableau XIX-2, ci-dessous, résume les résultats obtenus.

Atomes % de Sn au départ	Température de chauffage (°C)	Durée du chauffage (h)	Atomes % de Sn trouvés
36,5	900	150	32
37,5	933	100	33
37,5	1 010	100	32
37	1 093	50	31,5
36	1 200	50	31
35	1 400	30	30
34	1 600	20	29
34	1 800	10	27

- Tableau XIX-2 -

Solubilité de Sn dans Nb_3 Sn à diverses températures

Les résultats que nous obtenons sont en bon accord avec ceux trouvés par SVECHNIKOV.

II - MESURE de la TEMPERATURE CRITIQUE des ECHANTILLONS

Les résultats des travaux sur l'équilibre des phases du système Nb - Sn n'expliquent pas la détérioration des propriétés supraconductrices lorsque la température du traitement thermique est supérieure à 900 - 1 000°C. Les auteurs (59 - 67 - 68 - 69 - 70) ont tenté d'expliquer l'instabilité des propriétés supraconductrices de Nb_3 Sn par des variations de la densité des dislocations (69), par la variation de la concentration des lacunes (70), par un désordre des atomes dans la structure Nb_3 Sn (68), par la variation de la solubilité de l'étain dans Nb_3 Sn (67), etc...

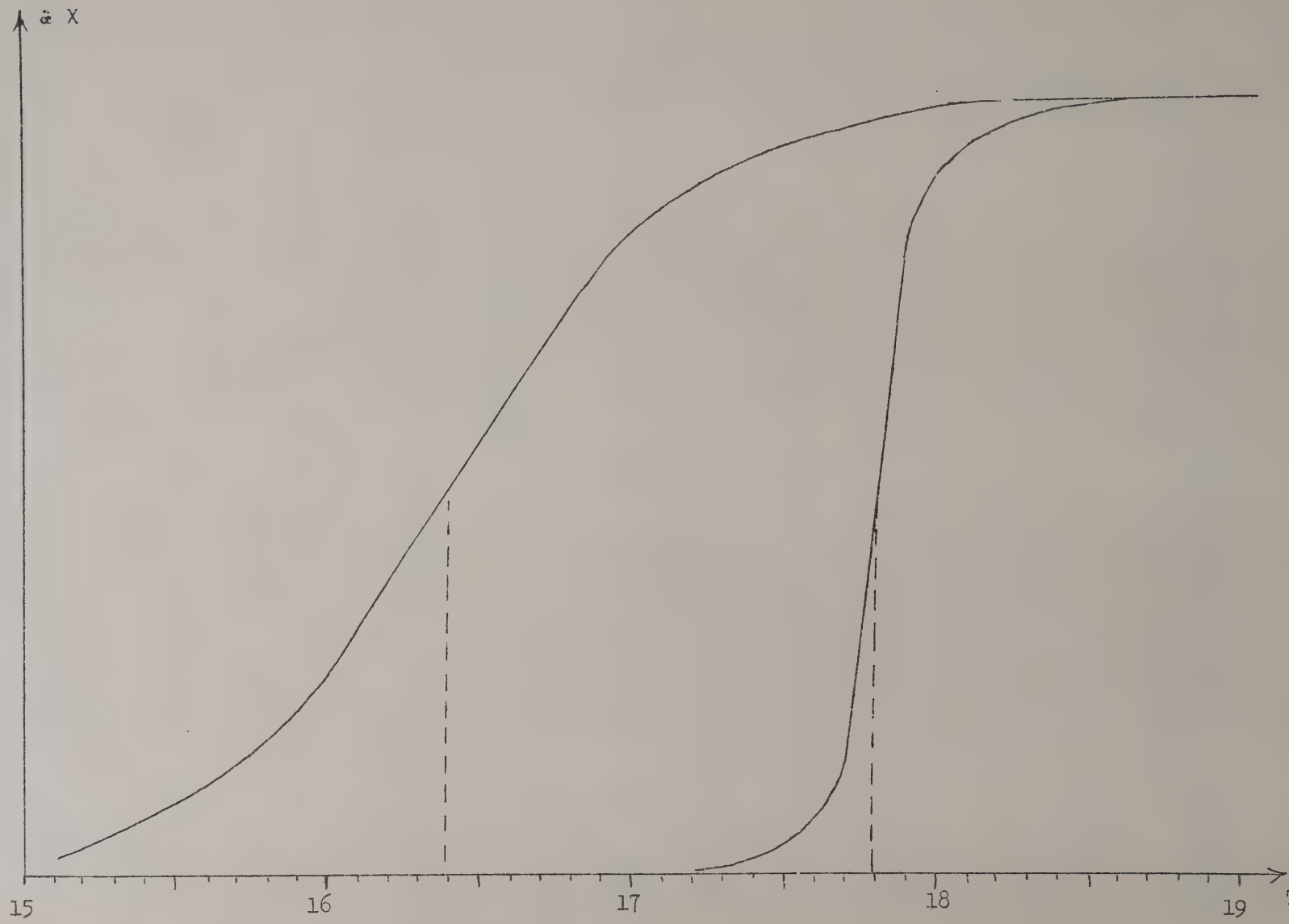
Nous avons mesuré la température critique de quelques échantillons dont nous avons déterminé préalablement le pourcentage d'étain contenu dans le composé Nb_3 Sn.

La figure XIX - 1 représente les courbes de transition obtenues par la méthode magnétique. Les valeurs portées en ordonnée sont proportionnelles à la perméabilité des échantillons. Les températures sont portées en abscisses.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

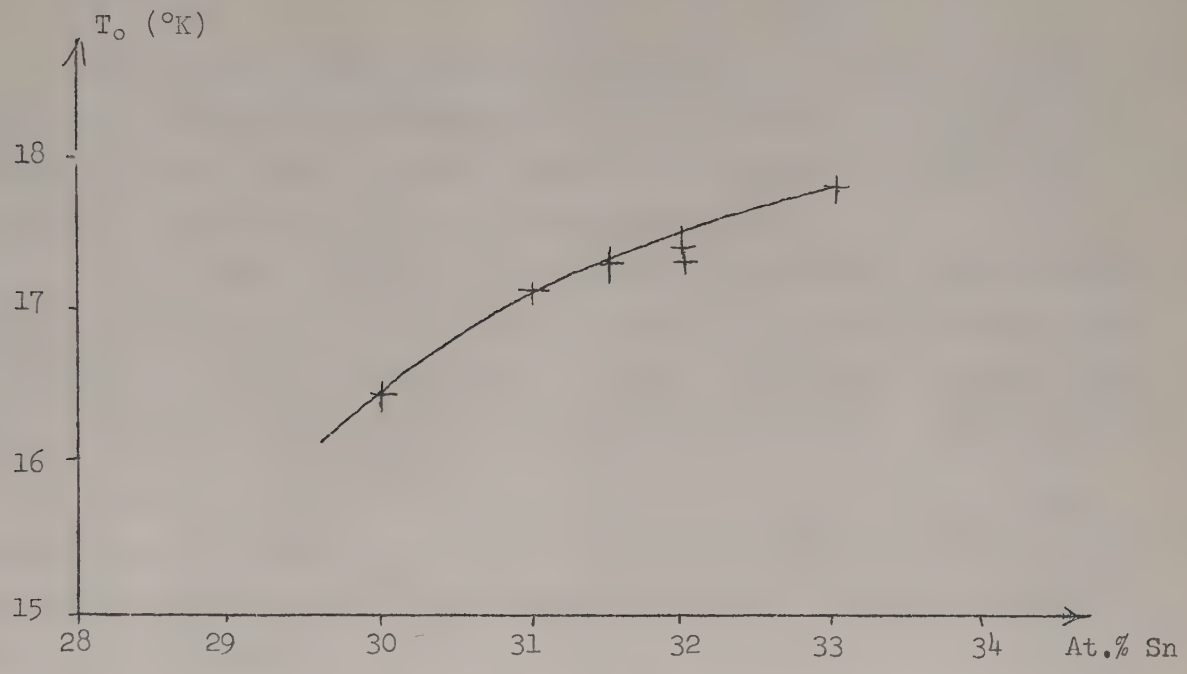
Numéro de l'échantillon	Température de chauffage	At % de Sn trouvé	T_c (°K) (méthode magnét.)
1	900	32	17,3
2	933	33	17,8
3	1 010	32	17,4
4	1 093	31,5	17,3
5	1 200	31	17,1
6	1 400	30	16,4

.../.



- Figure XIX-1 -

On peut alors tracer la courbe suivante donnant la variation de T_o en fonction de la concentration en At.%Sn. (Figure XIX-2).



- Figure XIX-2 -

La température critique est maximale lorsque la solubilité de Sn dans Nb_3 Sn l'est également.

C O N C L U S I O N

-:-:-:-

L'étude des couches de diffusion obtenues à partir du couple Nb/Sn nous a permis de mettre en évidence la formation de trois composés (Nb_3 Sn, Nb_6 Sn_5 et Nb Sn_2) dont nous avons précisé les domaines d'existence. La cinétique de formation de Nb_3 Sn suit une loi parabolique.

Des dosages chimiques sur des échantillons massifs (Nb-Sn) nous ont permis de déterminer la solubilité de l'étain dans Nb_3 Sn en fonction de la température du traitement thermique. Des mesures de supraconductivité nous ont montré que la température critique de Nb_3 Sn était maximale lorsque la concentration en étain l'était également.

D'autre part, nous avons pu augmenter le champ critique de Nb_3 Sn d'environ 20 % en créant un certain degré de distorsion dans le réseau de Nb_3 Sn par la substitution , à une partie de l'étain, d'un métal de rayon atomique un peu différent.

Les composés du type A - 15 et du type C - 15 que nous avons préparés n'ont pas été trouvés supraconducteurs au-dessus de 2°K. Il serait cependant intéressant, du point de vue théorique, de poursuivre ces mesures au-dessous de 2°K.

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-

	Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(1)	J. BARDEEN L.N. COOPER J.R. SCHRIEFFER	Phys. Rev.	108	1 175	1957
(2)	P. MOREL P.W. ANDERSON	Phys. Rev.	125	1 263	1962
(3)	J.M. ZIMAN	Phys. Rev. Letters	8	269	1962
(4)	B.T. MATTHIAS	Prog. Low Temp. Phys. (North-Holland , Amsterdam)	II	138	1957
(5)	B.T. MATTHIAS	Proc. Intern. Conf. Low Temp. Phys. 8 th London, sept. 1962			1962
(6)	H. FROHLICH	Phys. Rev. Proc. Phys. Soc. (London)	79 A 63	845 778	1950 1950
(7)	J. BARDEEN	Phys. Rev. Phys. Rev.	80 79	567 167	1950 1950
(8)	T.H. GEBALLE B.T. MATTHIAS G.W. HULL E. CORENZWIT	Phys. Rev. Letters	6	275	1961
(9)	T.H. GEBALLE B.T. MATTHIAS	IBM J. Research. Develop.	6	256	1962
(10)	B.T. MATTHIAS E. CORENZWIT	Phys. Rev.	100	626	1955
(11)	B.T. MATTHIAS V.B. COMPTON H. SUHL E. CORENZWIT	Phys. Rev.	115	1 597	1959
(12)	J. MÜLLER	Helv. Phys. Acta	32	141	1959
(13)	E.A. LYNTON	"La Supraconductivité" (Dunod)		175	1964

.../.

	Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(14)	K. ANDRES J.L. OBSEN H. ROHRER	IBM J. Research. Develop.	6	84	1958
(15)	G.E. DEVLIN E. CORENZWIT	Phys. Rev.	120	1 964	1960
(16)	B.T. MATTHIAS T.H. GEBALLE E. CORENZWIT G.W. HULL, Jr	Phys. Rev.			1963
(17)	W.A. LITTLE	Phys. Rev.	134	1 416	1964
(18)	B.T. MATTHIAS	IBM J. Res. Develop.	6	250	1962
(19)	B.T. MATTHIAS	J. Appl. Phys., Suppl.	31	23S	1960
(20)	D. SHOENBERG	Superconductivity (Cambridge University Press, 1960)		222	1960
(21)	J. EISENSTEIN	Rev. Mod. Phys.	26	277	1954
(22)	B.W. ROBERTS	General Electric Co Rept.	61 - RL 2744 M		1961
(23)	B.B. GOODMAN	Compte-rendus	250	683	1960
(24)	M.D. REEBER	Phys. Rev.	117	1 476	1960
(25)	M.F. MERRIAM M.E. JENSEN	Bull. Am. Phys. Soc.	7	176	1962
(26)	J.K. HULM R.D. BLAUGHER	Phys. Rev.	123	1 569	1961
(27)	G. CHANIN E.A. LYNTON B. SERIN	Phys. Rev.	114	719	1959
(28)	B.T. MATTHIAS M. PETER H.J. WILLIAMS A.M. CLOGSTON E. CORENTZWIT R.C.SHERWOOD	Phys. Rev. Letters	5	542	1960

.../.

B I B L I O G R A P H I E (Suite)

Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(29) A.M. CLOYSTON, B.T. MATTHIAS, M. PETER, H.J. WILLIAMS, E. CORENTZWIT, R.C. SHERWOOD	Phys. Rev.	125	541	1962
(30) B.T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT	Phys. Rev. Letters	1	92	1958
(31) B.T. MATTHIAS, H. SUHL, E. CORENZWIT	J. Phys. Chem. Solids	13	156	1960
(32) B.T. MATTHIAS	Phys. Rev.	92	874	1953
(33) W. De SORBO	Phys. Rev.	140	A 914	1965
(34) B.W. ROBERTS	G. E. Report	64 - RL - 3 540 M		1964
(35) M.A. JENSEN, B.T. MATTHIAS, K. ANDRES	Science	150	1 448	1965
(36) F. LONDON	Superfluids 1 Dover Publications New York			1961
(37) A.B. PIPPARD	Proc. Roy. Soc.	A 216	547	1953
(38) V.L. GINZBURG, L.D. LANDAU	Phys. Abh. Sov. Un.	1	7	1958
(39) D. St-JAMES, P.G. De GENNES	Phys. Letters	7	306	1963
(40) L.P. GORKOV	Soviet Physics JETP	10	998	1960
(41) B.B. GOODMAN	J. Res. Dev.	6	63	1962
(42) C. CAROLI, P.G. De GENNES, J. MATRICON	Phys. Cond. Matter	1	176	1963

.../.

Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(43) A.A. ABRIKOSOV	Soviet Physics JETP	5	1 174	1957
(44) P.G. de GENNES	L'onde Electrique	460	926	1965
(45) Y.B. KIM C.F. HEMPSTEAD A.R. STRNAD	Phys. Rev.	6	2 486	1963
(46) M.L.PICKLESIMER	O.R.N.L. - 2 296		13 pages	1955
(47) L.L. WYMAN J.R. CUTHILL G.A. MOORE J.J. PARK H. YAKOWITZ	J. Research Nat. Bur. Standards	A 66	351	1962
(48) M.L.PICKLESIMER	Applied Physics Letters	vol.1-N°3	64	1962
(49) L. RINDERER J. WURM W. ZÜLLIG	Zeitschrift für Physik	179	407-424	1964
(50) A. MAERZ M.R. PAUL	Dictionary of Color Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York			1930
(51) L. GOLD	Phys. Stat. Sol.	4	261	1964
(52) B.W. ROBERTS	Progress in Cryogenics	vol. 4	159	1964
(53) B.T. MATTHIAS T.H. GEBALLE V.B. COMPTON	Reviews of Modern Physics	vol. 35 N° 1	1	1963
(54) B.T. MATTHIAS T.H. GEBALLE R.H. WILLIAMS E. CORENZWIT G.W. HULL	Phys. Rev.	vol. 139 N° 5 A	A-1 501	1965
(55) V. SADAGOPAN H.C. GATOS B.C. GUSSEN	J. Phys. Chem. Solids	26	1 687	1965

.../.

Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(56) B.T. MATTHIAS, T.H. GEBALLE, S. GELLER, E. CORENZWIT	Phys. Rev.	95	1 435	1954
(57) M.J. AGAFONOVA, V.V. BARON, E.M. SAVITSKII	Izvestia Akad. Nauk S.S.S.R. , Met. i. Toplivo	5	138 - 141	1959
(58)	Ann. Rep. of Res. in mat. Science and Engin. MIT		136	1961-1962
(59) T.B. REED, H.C. GATOS, W.J. La FLEUR, J.T. RODDY	Superconductors, ed. by M. Tannenbaum et W.V. Wright Interscience Publishers New York		143 - 149	1962
(60) R. ENSTROM, T. COURTNEY, G. PEDRSALL, J. WULFF	Metallurgy of Advanced Electronic Materials, ed. by G.E. Broch, Interscience Publishers, New York	19	121 - 150	1962
(61) L.L. WYMAN, J.R. CUTHILL, G.A. MOORE, J.J. PARK, H. YAKOWITZ	J. Res. nat. Bur. Stand	66 A	351 - 358	1962
(62) R. ENSTROM et al, SCHADLER, ROSENBAUM	J. Metals (Résumé)	janvier	97	1964
(63) T.G. ELLIS, H.A. WILHELM	J. Less Common Metals	7	67 - 83	1964
(64) J.H.N. Van VUCHT, D.J. Van OOYEN, H.A.C.M.BRUNING	Philips Res. Repts	20	136 - 161	1965
(65) H.J. LEVINSTEM, E. BUEHLER	Trans. Met. Soc. AIME	230	1 314	1964

B I B L I O G R A P H I E (suite)

	Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(65)	bis KOGAN KWKO, LAZAREV LAZAREVA MARSAKOVA OVCHARENKO	Tr. Soveshch. pro Metalloved. i Metallofez. Sverkhprovodnikov	1964	76	1965
(66)	FABRE G.	Thèse 3ème cycle - Faculté des Sciences - Clermont-Fd			1967
(67)	V.N. SVECHMKOV V.M. PAN Yu I. BELETSKII	Soviet Physics - Doklady	Vol. 11 n° 2	152	1966
(68)	J.J. HANAK G.D. CODY	High Magnetic Fields N-Y - London		592	1962
(69)	E. BUCHLER J.H. WERNICK et al.	Metallurgy of Advanced Electronic Materials (N-Y)	19	105	1963
(70)	T.H. COURTNEY G.W. PEARSALL J. WULFF	Trans. Met. Soc. AIME	233	212	1965
(71)	K.L. CHENG E.P. BERTIN	R. C. A. Review	septembre	382	1964
(72)	M. LABOUREYRAS	D. E. S. Faculté des Sciences Clermont-Ferrand			1967
(73)	C.A. NEUGEBAUER	Journal of Applied Physics	Vol. 35 N° 12	3 599	1964
(74)	J.E. KUNZLER	Reviews of Modern Physics	Vol. 33 n°4	501	1961
(75)	J.E. KUNZLER E. BUEHLER F.S. HSU J.W. WERNICK	Phys. Rev. Letters	6	89	1961

./...

B I B L I O G R A P H I E (suite)

	Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(76)	C.L. KOLBE C.H. ROSNU	Metallurgy of advanced Electronic Materials (N.Y)	19	17	1963
(77)	E. BUEHLER J.H. WERNICK K.M. OLSEN F.S.L. HSU J.E. KUNZLER	Metallurgy of Advanced Electronic Materials (N.Y)	19	105	1963
(78)	J. J HANAK K.STRATER W. CULLON	R. C. A. Review		342	1964
(79)	M.D. BANUS H.C. GATOS M.C. LAVINE T.H. REED	Metal of Advanced Electronic Mater. (N.Y.)	19	151	1963
(80)	E.J. SAUR J.P. WURM	High Magnetic Fields	Chap. 71	589	1962
(81)	L. RINDOM E. SAUR	Z. Naturforschg	18 a	771	1963
(82)	L. RINDOM E. SAUR J. WURM	Zeitsch.Phys.	174	405	1963
(83)	D.KOCH M. SPERDEL G. OTTO E. SAUR	Zeitsch.Phys.	180	476	1964
(84)	BABISKIN P.G. SIEBENMANN G. OTTO E. SAUR	Zeitsch.Phys.	180	483	1964
(85)	R. ENSTROM	Journal of Applied Physics	Vol 37 N° 13	4880	1966
(86)	G.V. KIDSON	J. Mat. Nucl.	3	21	1961

./...

B I B L I O G R A P H I E (suite)

Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(87) L.J. VIELAND	R.C.A. Review	25 n° 3	366	1964
(88) M.I.ACAFONOVA V.V. BARON EM. SAVITSKII	Isv. AN SSSR, OTN, Metallurgiya i tophvo	5	139	1959
(89) P. PIETROKOWSKY	J. Metals	6	219	1954
(90) WERNUKÖSTER WOLF-DIETER HAEHL	Z. Metallkde	49	647	1958
(91) R.F. DOMAGALA D.J. Mc - PHERSON M. HANSEN	Journal of Metals	janvier	73	1953
(92) P. DUWEZ C.B. JORDAN	J.A.C.S.	73	5 509	1951
(93) D.E. SANDS A. ZALKIN O.H. KRIKORIAN	Acta Cryst.	12	461	1959
(94) J. PUVINEL	Thèse 3ème cycle - Faculté des Sciences - Clermont-Fd.			1967
(95) L. PAULING	Acta Cryst.	10	374	1967
(96) H. HOLLECK H. NOWOTNY F. BENESOVSKY	Mh. Chem.	94	473	1963

./...

B I B L I O G R A P H I E (suite)

-:-:-:-:-:-:-:-

Auteurs	Nom des revues ou livres	Tome	Page	Année
(97) E.A. WOOD V.B. COMPTON B.T. MATTHIAS E. CORENZWIT	Acta Crst.	11	604	1958
(98) T.B. REED H.C. GATOS W.J. La FLEUR J.T. RODDY	Metallurgy of Advanced Electronic Materials	19	71	1963
(99) R. HAGNER	Zeitsch. für Physik	177	10	1964
(100) R. HAGNER E. SAUR	Proc. VIII th Intern. Conf. Low Temp. Physics London		358	1962

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Deuxième thèse

"L'oxydation des métaux"

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)
Clermont-Fd, le 20 Décembre 1967
Le Doyen,

J. SAUREL